

Ю.Д. Гамбург
Дж. Зангари

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

ТЕОРИЯ
И ПРАКТИКА
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ

Yuliy D. Gamburg
Giovanni Zangari

Theory and Practice of Metal Electrodeposition

Ю.Д. Гамбург
Дж. Зангари

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Перевод с английского
доктора химических наук, профессора
Ю.Д. Гамбурга

ЭЛЕКТРОННОЕ ИЗДАНИЕ



Москва
БИНOM. Лаборатория знаний
2015

УДК 541.124/128+621.793+669.017

ББК 34.663

Г18

Гамбург Ю. Д.

Г18 Теория и практика электроосаждения металлов [Электронный ресурс] / Ю. Д. Гамбург, Дж. Зангари ; пер. с англ. — Эл. изд. — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 441 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2901-4

Монография является учебно-справочным пособием, содержащим исчерпывающие сведения как о важнейших проблемах электрохимии металлов, так и об актуальных вопросах практической гальванотехники, включая функциональные свойства и структуру гальванопокрытий. Рассмотрены современное состояние теории электродных процессов, нуклеации и роста кристаллов, образования сплавов и включения примесей, влияния блескообразующих и выравнивающих добавок, вопросы распределения тока по поверхности, преимущества и недостатки разнообразных видов покрытий из металлов и сплавов, приведена рецептура современных электролитов. Читатель найдет детальные сведения о способах приготовления растворов, режимах работы, особенностях эксплуатации гальванических ванн, новых технологических процессах, а также о роли основных компонентов, примесей и добавок, методах контроля физических свойств и структуры гальванопокрытий.

Для студентов, аспирантов, исследователей в области электрохимии и физикохимии, разработчиков новых материалов и технологов в электрохимии, машиностроении, приборостроении и электронике.

УДК 541.124/128+621.793+669.017
ББК 34.663

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Теория и практика электроосаждения металлов / Ю. Д. Гамбург, Дж. Зангари ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 438 с. : ил. — ISBN 978-5-9963-0515-5.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

Translation from English language edition:

Theory and Practice of Metal Electrodeposition

by Yuliy D. Gamburg and Giovanni Zangari

Copyright © 2011 Springer New York
Springer New York is a part of Springer Science+Business Media
All Rights Reserved

ISBN 978-5-9963-2901-4

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная книга в краткой форме отражает современное состояние как теоретического, так и прикладного аспекта электроосаждения металлов. В теоретической части речь идет об электрохимии металлов, включая электрохимическую термодинамику и кинетику, строение границ металл/электролит, процессы нуклеации и роста, морфологию поверхности металлов и сплавов, а также распределение электрического тока на электродах. Прикладная часть содержит общую информацию относительно областей применения гальванопокрытий, выбора материалов, электрохимических основ и технологии осаждения важнейших для гальванотехники металлов и сплавов, включая их индивидуальные особенности, свойства и структуру покрытий, а также методы контроля.

В книге можно найти — где это возможно на элементарном уровне — количественное обсуждение явлений и процессов, происходящих при электрокристаллизации, включая вывод формул для нахождения всех необходимых величин. Кроме того, здесь содержатся сведения о выравнивании поверхности, наводороживании, включении загрязнений и физических свойствах покрытий, что редко встречается в учебных книгах по гальванопокрытиям. В главах, касающихся электрохимических технологий, рассмотрены наиболее распространенные процессы и составы растворов. Информация о конкретных процессах дана по единой схеме: свойства покрытий, их преимущества и недостатки, состав растворов и методы их приготовления, условия осаждения, особенности, аноды, добавки.

Довольно подробно изложены важнейшие концепции теоретической электрохимии, необходимые для понимания и исследования процессов осаждения металлов, в том числе сведения, которые обычно отсутствуют в соответствующих специализированных академических курсах. Эти понятия важны для правильного понимания читателем современной научной литературы в данной области. Информация, представленная в книге и касающаяся разных сторон процессов электрокристаллизации, собрана из большого массива публикаций и рассмотрена с единой точки зрения.

Книга предназначена для студентов физико-химических и электрохимических специальностей, аспирантов и профессиональных элек-

трохимиков. Она будет полезна и для специалистов по электроосаждению, имеющих физико-техническое или химическое образование, для исследователей новых материалов, инженеров, разработчиков и технологов в электрохимии, машиностроении, приборостроении и электронике, занимающихся изучением и созданием новых технологических процессов в области роста и структуры металлических слоев, кристаллов и других объектов современной техники.

Один из авторов (Ю. Д. Гамбург) выражает благодарность своим коллегам из Лаборатории строения поверхностных слоев Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемая российским читателям монография издана на английском языке в 2011 г. Хотя эта книга не может рассматриваться как учебник, она, тем не менее, содержит именно те сведения, которые в настоящее время необходимы специалисту, активно работающему в области гальванопокрытий и вообще электрохимического выделения металлов и сплавов, в особенности с применением высоких технологий (*high technology*), включая нанотехнологию.

Мы с профессором Дж. Зангари постарались в теоретической части книги, т. е. в гл. 1–11, отразить современный уровень понимания процессов электрокристаллизации. Здесь с единой точки зрения рассмотрен основной массив весьма разнородных данных о таких процессах. Надеюсь, нам удалось показать, что к настоящему времени эта область электрохимии обрела некоторую целостность, свое особенное идейное содержание и вошла в избранный круг электрохимических дисциплин. Знакомство с этой частью монографии достаточно для понимания современных научных публикаций в данной области. Отмечу также, что при написании этих глав использовался материал моей книги¹⁾, которая уже стала редкостью. Тем читателям, которые ощущают недостаточность своей общей подготовки по электрохимии, мы рекомендуем дополнительно ознакомиться с нашим учебником²⁾.

В прикладной части, включающей гл. 12–15, рассмотрены технологические особенности конкретных процессов электроосаждения — важнейших для гальванотехники металлов и сплавов. Включение в монографию таких разделов, которые больше подходят для учебника или справочника, нам кажется необходимым, тем более что такая традиция восходит еще к классической книге Х. Фишера «Электролитическое выделение и электрокристаллизация металлов» (Springer-Verlag, 1954). В этой части монографии в какой-то мере использован материал моей книги³⁾.

¹⁾Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. — М.: Янус-К, 1997.

²⁾Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. — Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2008; 2-е изд. — 2013.

³⁾Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия. — М.: Техносфера, 2006.

В книге отсутствуют ссылки на продукты различных фирм и вообще сведения, которые могут быть восприняты как реклама.

В предлагаемом переводе исправлены некоторые неточности оригинала и включены дополнительные данные, которые могут представлять интерес для российского читателя. По мнению авторов, книга в основном исчерпывает тему электроосаждения металлических материалов из водных растворов.

Ю. Д. Гамбург, профессор, доктор химических наук

ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ВАЖНЕЙШИЕ ТЕРМИНЫ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

1.1. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Электроосаждение представляет собой образование металлического покрытия на поверхности основного материала, происходящее в результате электрохимического восстановления ионов металла из раствора электролита. Соответствующую технологию часто называют *гальванотехникой*. Кроме получения металлических покрытий или фольг, электрохимическое восстановление применяется для выделения металлов из их руд (*электрометаллургия*), для изготовления изделий с точно заданной формой и размерами (*электроформинг, гальванопластика*). В большинстве случаев металлический осадок является кристаллическим, в связи с чем процесс называют электрокристаллизацией; этот термин был введен в начале XX в. русским химиком В. Кистяковским.

Электролит является ионным проводником, в котором металл-содержащие частицы находятся в виде раствора либо расплава. Растворителем обычно является вода, хотя в последнее время для некоторых специфических процессов применяют также органические растворители и другие ионные жидкости. Данная книга посвящена выделению металлов из водных растворов, хотя ряд приводимых данных применим и к другим системам.

Процесс выделения металла фактически состоит в погружении предмета (электрода) в сосуд (электролизер, гальваническую ванну, электрохимическую ячейку), содержащий электролит и противоэлектрод, после чего электроды подключают к внешнему источнику электрического тока. Покрываемый предмет подключается к отрицательному полюсу. В результате на электроде происходит восстановление ионов до металла, который и образует осадок на поверхности.

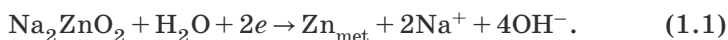
В данной главе вводятся термины и понятия, используемые при описании электрохимических процессов выделения металлов. Кроме того, она включает предварительное обсуждение ряда вопро-

сов, которые последовательно и строго изложены в последующих главах.

1.2. ПРИМЕРЫ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Процесс образования металлического покрытия может осуществляться по различным механизмам, происходить через различные промежуточные стадии и иметь различные цели. Здесь мы приведем несколько представительных примеров.

1. Электроосаждение цинкового покрытия на малоуглеродистую сталь с целью ее защиты от коррозии. Этот процесс может идти, например, следующим образом:



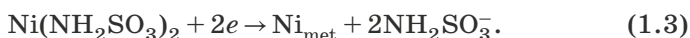
Соль, содержащая цинк, растворена в воде с образованием ионов цинката, а электроны поступают от внешнего источника тока.

2. Получение медного порошка путем электроосаждения меди из разбавленных подкисленных растворов сульфата меди:

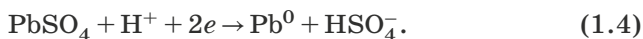


В этом случае медь также первоначально находится в виде ионов в растворе.

3. Гальваноопластическое получение никелевого слоя путем его осаждения из нейтрального раствора на основе сульфата никеля:



4. Образование металлического свинца на аноде свинцового аккумулятора при его зарядке:



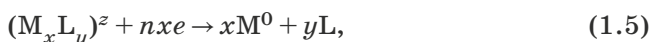
Таким образом, при всех процессах электроосаждения в общем случае имеет место перенос одного или нескольких электронов через границу раздела электрод/раствор, причем образуется металлическая фаза.

Процессы осаждения металлов использовались и используются для практических целей в различных областях техники — от металлургии и тяжелой промышленности до (в последнее время) микроэлектроники и нанотехнологий. Соответствующие примеры включают осаждение золота и его сплавов на электрические контакты в электронных схемах, осаждение меди в качестве проводящих слоев в микроэлектронике, осаждение сплавов никель–железо для головок магнитной записи, получение металлов высокой чистоты. В настоящее время наиболее интенсивно развиваются области, связанные с информационными технологиями и энергетикой, а также с электроникой, изготовлением сенсоров и различного рода микросистем. Список материалов и структур,

получаемых в промышленных процессах или находящихся на стадии разработки, также очень велик и будет обсуждаться в последующих главах. Здесь достаточно отметить, что масштаб изделий, получаемых при электроосаждении, может варьироваться в пределах нескольких порядков — от сотен метров при изготовлении оцинкованных или луженых стальных листов до рисунков (микросхемы) с проводящими линиями шириной 20–100 нм.

1.3. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЗАКОН ФАРАДЕЯ

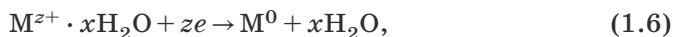
В общем виде процесс образования металла записывается следующим образом:



где L — молекула, ион или радикал (например, H_2O или CN^-), прочно связанный с ионом металла M с образованием комплексного соединения $(M_x L_y)^z$, которое участвует в процессе переноса заряда. Это промежуточное соединение обычно называют *электроактивной частицей*.

В уравнении (1.5) n есть общее количество электронов, перенесенных в суммарном процессе в расчете на один атом металла. Это всегда положительное число. Величина z есть электрический заряд всей электроактивной частицы в единицах заряда электрона; число z может быть как положительным, так и отрицательным, а также нулем. Например, заряд иона $[Ag(CN)_3]^{2-}$ равен -2 . Электрические заряды входящих в электроактивный комплекс частиц M и L здесь не обозначены, но в дальнейшем они иногда будут указываться.

В простейшем случае разряда простого (гидратированного) иона $n = z$; при этом электродная реакция записывается как



где точка обозначает электростатическое взаимодействие. В общем случае, однако, $n \neq z$, и эти две величины нельзя смешивать.

Последнее уравнение показывает, что n электронов (т. е. заряд ne) должны быть перенесены, чтобы был осажден один атом металла. Следовательно, образование одного моля металла требует переноса $N_A ne = nF$ кулонов электричества (N_A — число Авогадро, $F = N_A e$ — число Фарадея, равное 96 485 Кл). Данное соотношение представляет собой закон Фарадея:

$$m = QA/(nF), \quad (1.7)$$

где m это масса осажденного металла (в граммах), Q — суммарный заряд, прошедший по цепи (в кулонах), и A — атомная масса металла. При постоянном токе $Q = It$, в противном случае $Q = \int I dt$ (здесь I — ток, t — длительность электролиза).

Это уравнение исключительно важно и широко применяется на практике для вычисления количества осажденного металла, для определения необходимой длительности процесса (для достижения необходимой толщины покрытия), для нахождения времени зарядки или разряда аккумулятора и т. д.

Электрохимический процесс (1.5) имеет место на границе между электродом и раствором; поэтому структура и свойства этой границы, как показано в последующих главах, существенно влияют на сам процесс. Закон Фарадея, однако, не отражает такой зависимости, он лишь связывает величины m и Q .

1.4. ПЛОТНОСТЬ ТОКА

Применительно к покрытиям уравнение (1.7) часто используется в другой форме, а именно как зависимость толщины покрытия h от длительности электролиза τ и плотности тока I . Принимая во внимание, что $h = m/(Sd)$, где S — площадь поверхности, d — плотность осадка и $Q = I\tau$, мы получаем после перестановок:

$$h = (I/S)A\tau/(dnF), \quad (1.8)$$

или

$$h = (V_m/nF)(I/S)\tau. \quad (1.9)$$

В последнем уравнении $V_m = A/d$ это молярный объем металла. В данной форме уравнение подчеркивает важную роль *плотности тока (current density, CD)* $i = I/S$.

Плотность тока, обычно выраженная в амперах на квадратный метр [$A \cdot m^{-2}$], определяет скорость осаждения, которая измеряется в моль/($cm^2 \cdot c$) либо в микронах в час [$\mu m/c$]. Плотность тока является наиболее практически удобной мерой скорости электрохимического процесса, так как ее величину можно определить по показаниям амперметра, если известна площадь поверхности электрода S .

Множитель $K_V = V_m/(nF)$ — это объемный *электрохимический эквивалент* металла; его можно выразить, например, в cm^3/Kl . Иногда более удобно применять массовый эквивалент $K_m = K_V d$, который выражается в г/А·ч. Для электрохимически осаждаемых покрытий особенно удобен одномерный (линейный) эквивалент величины K_V , а именно K_l [$\mu m/(A \cdot ч \cdot dm^{-2})$], так как он непосредственно дает толщину покрытия

$$h = K_l i \tau, \quad (1.10)$$

выраженную в μm , если плотность тока i — в A/dm^2 , а τ — в часах.

Электрохимические эквиваленты ряда металлов K_V , K_m и K_l приведены в табл. 1.1 При осаждении сплавов используют эквивалент $K_{m(alloy)}$, который вычисляют как

$$K_{m(alloy)} = 1/(\omega_1/K_1 + \omega_2/K_2 + \omega_3/K_3 + \dots + \omega_n/K_n). \quad (1.11)$$

Таблица 1.1

Электрохимические эквиваленты некоторых металлов

Металл	K_V , см ³ /А·ч	K_m , г/А·ч	K_l , мкм/(А·ч/дм ²)
Ag	0,3837	4,025	38,37
Au(I)	0,380	7,35	38,0
Au(III)	0,127	2,45	12,7
Bi	0,1590	1,560	15,9
Cd	0,2424	2,097	24,24
Co	0,1243	1,099	12,43
Cr	0,0449	0,323	4,49
Cu(I)	0,2652	2,371	26,52
Cu(II)	0,1326	1,186	13,26
Fe(II)	0,1324	1,042	13,24
Fe(III)	0,0883	0,695	8,83
In	0,1956	1,428	19,56
Mn	0,1374	1,025	13,74
Mo	0,0670	0,597	6,70
Ni	0,1229	1,095	12,29
Pb	0,3409	3,866	34,09
Pd	0,1651	1,985	16,51
Pt	0,1696	3,640	16,96
Re	0,0472	0,993	4,72
Rh	0,1032	1,280	10,32
Ru	0,1017	1,257	10,17
Sb	0,1359	0,909	13,59
Sn	0,3033	2,214	30,33
W	0,0587	1,143	5,87
Zn	0,1711	1,220	17,11

В уравнении (1.11) ω_i и K_i — соответственно массовые доли и массовые эквиваленты компонентов сплава. Чтобы найти такой электрохимический эквивалент сплава, необходимо знать его плотность. Ее находят экспериментально (например, с помощью пикнометра) или вычисляют приближенно. Так, например, для двухкомпонентного сплава получаем:

$$d_{(alloy)} \approx d_1 d_2 / (d_1 \omega_1 + d_2 \omega_2). \quad (1.12)$$

Чтобы строго определить плотность тока, необходимо точно знать величину *площади поверхности* S . Действительно, реальные поверхности являются идеально гладкими только в случае жидких металлов (например, ртути или амальгамы) или монокристаллических атомарно-гладких поверхностей электродов. Только в этом случае геометрическая площадь S_g совпадает с реальной величиной S_t . В случае реальных поверхностей их шероховатость приводит к завышению истинной поверхности по сравнению с S_g . Отношение $k_r = S_t / S_g$ называется *коэффициентом шероховатости*. Для полированных или

блестящих электроосажденных поверхностей k_r составляет приблизительно 2–3. Если $k_r > 1$, то следует выполнять расчет на «истинную плотность тока» $i_r = i_{app}/k_r$, где i_{app} есть действующая плотность тока, вычисленная для геометрической площади поверхности.

Плотность тока обычно полагают постоянной по всей поверхности. Однако любая реальная поверхность является гетерогенной, и электрохимические процессы на твердых электродах начинаются прежде всего на местах с повышенной энергией, называемых активными центрами, или местами роста. Следовательно, плотность тока сначала чрезвычайно неравномерна, и ее распределение меняется со временем, причем следует учитывать как изменения коэффициента k_r , так и изменения общего распределения активных центров.

1.5. ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Термин *электрод* применяется в электрохимии в нескольких смыслах. Во-первых, электрод это область, в которой происходит заданный электрохимический процесс; в зависимости от направления тока или от природы реакции это может быть катод (процесс восстановления) или анод (процесс окисления). В некоторых случаях один и тот же электрод может иметь катодные и анодные области. Во-вторых, электрод в чисто электрохимическом смысле это целиком взятый полуэлемент, т. е. сочетание областей вблизи поверхности металлического (точнее, имеющего электронную проводимость) электрода и контактирующей с ним области электролита, где данная реакция происходит. В некоторых случаях в результате процесса образуется новая фаза, и тогда термин «электрод» относится к некоторой последовательности фаз вместе с их межфазными границами. Примером электрода является электрод сравнения, в котором имеет место равновесие между Ag и AgCl; такой электрод, находящийся в растворе хлорида калия, схематически обозначается как последовательность фаз Ag|AgCl|KCl. Наконец, электродом часто называют собственно тот предмет, на поверхности которого происходит электрохимический процесс.

Электродный потенциал, наряду с плотностью тока, является физическим параметром, который контролирует электродный процесс. Потенциал электрода ϕ представляет собой скачок потенциала между раствором и объемом металла; эта величина носит название *гальвани-потенциала*, точнее, *разности гальвани-потенциалов*. Эту разность потенциалов невозможно измерить экспериментально, так как при измерении потенциала раствора придется ввести дополнительную границу металл/электролит со своим собственным гальвани-потенциалом. Иными словами, раствор не удастся использовать как точку отсчета. По этой причине на практике принято измерять электродный потенциал относительно другого электрода, имеющего хорошо воспроизводимый и устойчивый потенциал. Существуют различные *электроды сравнения* такого рода; на стандартном водородном элект-

троде (СВЭ) потенциал устанавливается в результате равновесия между ионами H^+ и газообразным водородом (при стандартных условиях). Соответствующий потенциал по определению принято считать равным нулю при всех температурах. Электродный потенциал, измеренный относительно водородного нуля, принято обозначать буквой E .

СВЭ слишком неудобен в пользовании, чтобы быть практичным; поэтому в лабораторной практике применяют другие электроды сравнения (каломельный или хлоридсеребряный), имеющие другие потенциалы; их значения при разных температурах приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Потенциалы электродов сравнения

Электрод	Символ	Потенциал при 298 К, мВ	Температурный коэфф., мВ/К
1 М каломельный	$Pt Hg Hg_2Cl_2 1M\ KCl$	+283	-0,24
Насыщ. каломельный	$Pt Hg Hg_2Cl_2 насыщ.\ KCl$	+244	-0,65
Хлоридсеребряный	$Ag AgCl HCl$	+222	-0,65
Ртутно-сульфатный	$Pt Hg Hg_2SO_4 a(SO_4^{2-})=1$	+615	-0,82
Оксидно-кадмиевый	$Cd CdO,\ a(OH^-)=1$	+13	—

Концепции, связанные с понятием электродного потенциала (проблема абсолютного скачка потенциала, строгое определение потенциалов Гальвани и Вольты, и т. д.) исключительно важны для электрохимии, но выходят за рамки данной книги; соответствующая информация имеется, например, в [1].

Плотность тока и электродный потенциал при заданной электрохимической реакции в стационарном состоянии связаны друг с другом взаимно однозначным соответствием; однако реальные условия на электроде, где идет рост новой фазы, редко бывают стационарными. Поэтому *потенциостатический процесс* (при $E = \text{const}$) сопровождается изменением во времени плотности тока; аналогично, *гальваностатический процесс* ($i = \text{const}$) обычно сопровождается изменениями потенциала E . Возможные причины таких изменений включают следующее: а) состояние поверхности (шероховатость, морфология) меняется во времени; б) состав раствора, прилегающего к электроду (концентрации компонентов, pH), также может изменяться в ходе процесса. На начальных этапах электролиза такие изменения могут быть значительными.

Наряду со стационарными процессами довольно часто применяются динамически изменяемые условия, особенно в исследовательской

работе. Чаще всего применяются потенциодинамические условия, т. е. развертка потенциала. Обычно задается линейный закон развертки с определенной скоростью, т. е. $E = E_0 + at$, где a может изменяться от 10^{-4} до 10^6 вольт в секунду; типичное значение a составляет 10 мВ/с. При очень низких скоростях развертки изучаемый электрохимический процесс является квазистационарным и его часто трудно отличить от стационарного. Напротив, при очень высоких скоростях развертки концентрация веществ вблизи электрода не успевает следовать за измерениями потенциала и измеряемые величины остаются независимыми от времени. В общем случае, при различных исследованиях электродных процессов применяются различные скорости изменения потенциала.

Современные исследования в данной области выполняются с использованием приборов, специально созданных для электрохимических исследований, причем особое место среди них принадлежит электронным потенциостатам (гальваностатам), создающим большие возможности для таких работ. Подробное описание этих приборов имеется, например, в [2]. Типичная зависимость плотности тока от потенциала при электроосаждении показана на рис. 1.1. Эта кривая соответствует выделению меди из подкисленного раствора сульфата. Ход кривой обсуждается в следующем разделе.

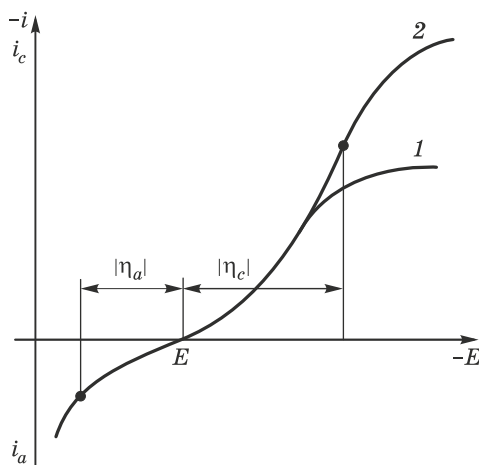


Рис. 1.1. Зависимости плотности тока от потенциала для процесса выделения металла в отсутствие перемешивания (1) и при перемешивании электролита (2). При высоких перенапряжениях выявляется область предельного тока i_{lim} , который возрастает при перемешивании. Показаны равновесный потенциал E (в точке пересечения кривой с осью абсцисс), катодное η_c и анодное η_a перенапряжения

1.6. РАВНОВЕСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Электродный потенциал, при котором плотность тока i равна нулю, представляет особый интерес. Если этот потенциал соответствует термодинамическому равновесию определенного электродного процесса, то данное значение потенциала называется *равновесным потенциалом* этого процесса E_{eq} . Равновесный потенциал непосредственно определяется термодинамической активностью a электроактивных частиц в растворе и описывается уравнением Нернста, которое в простейшем случае равновесия между ионами M в растворе и электродом из того же металла принимает вид

$$E_{eq} = E_0 + [RT/(nF)] \ln(a_{M^{z+}}) = E_0 + [1/nf] \ln(a_{M^{z+}}). \quad (1.13)$$

В этом уравнении $f = F/(RT) = 11604/T$ (B^{-1}); $R = 8,3145$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура [К]. Величина E_0 называется *стандартным потенциалом* данного процесса; он соответствует стандартным условиям (единичным активностям всех участвующих веществ, $T = 298$ К и давлению 10^5 Па).

Важно также, что термодинамическое равновесие соответствует условию, когда наблюдаемая суммарная скорость данного процесса равна нулю, что достигается балансом двух парциальных реакций, идущих в противоположных направлениях. Эта важнейшая идея была впервые высказана Б. Эршлером [3], предложившим термин *плотность тока обмена* i_0 . Этим термином называется скорость этих обменных процессов в условиях равновесия, выраженная в электрических единицах, т. е. в А/м². Другими словами, равновесие является динамическим, и процессы могут быть медленными или быстрыми, в зависимости от их природы. В типичных случаях плотность тока обмена велика при низком энергетическом барьере изучаемого процесса.

В более общем виде уравнение Нернста для некоторого электродного процесса

$$\sum \nu_{ox} A_{ox} + ne \leftrightarrow \sum \nu_{red} A_{red} \quad (1.14)$$

(здесь A_{ox} и A_{red} — обозначения всех веществ, составляющих соответственно окисленную и восстановленную формы в данной реакции, а ν_{ox} и ν_{red} — их стехиометрические коэффициенты) записывается следующим образом:

$$E_{eq} = E_0 + [RT/(nF)] \ln(Pa_{ox}^{\nu_{ox}} / Pa_{red}^{\nu_{red}}). \quad (1.15)$$

Очень часто на практике, особенно в случае разбавленных растворов, термодинамические активности a_i заменяют молярными концентрациями. Следует также напомнить, что активность чистой твердой фазы считается равной единице; по этой причине соответствующее слагаемое отсутствует в уравнении (1.13).

Чтобы обеспечить осаждение металла с ненулевой скоростью, необходимо сместить потенциал от равновесного значения в катодном (отрицательном) направлении. Отрицательное смещение потенциала ускоряет процессы восстановления, в то время как положительное — процессы окисления (анодные). Величина сдвига потенциала от равновесного значения называется *перенапряжением* и обычно обозначается греческой буквой η :

$$\eta = E - E_{eq}.$$

Определенное таким образом перенапряжение имеет определенный знак; возможно и другое соглашение, при котором перенапряжение определяют модулем $|E - E_{eq}|$; эта величина всегда положительна, и поэтому дополнительно указывают, что перенапряжение является катодным (η_c) или анодным (η_a).

В практике электроосаждения металлов перенапряжение находится в пределах от нескольких мВ до 2 В и более. Эта величина определяет скорость процесса, а также — в значительной степени — еще и структуру осадка и его свойства. В случае относительно высокого перенапряжения η обычно формируются мелкозернистые, плотные покрытия. Адсорбция на электроде поверхностно-активных компонентов из раствора, которые сильно влияют на ход процесса и структуру осадка, также определяется потенциалом электрода при осаждении, т. е. опять-таки перенапряжением.

В последующих главах мы будем неоднократно обращать внимание на роль перенапряжения и адсорбционных процессов в формировании микроструктуры и морфологии осадков. Здесь, однако, мы лишь подчеркнем интересную возможность классификации металлов по величине η , соответствующей обычным применяемым плотностям тока (10–100 мА/см²). Первая группа металлов — это те, которые имеют высокое перенапряжение их выделения (порядка сотен мВ): Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Pt. Вторые (Cu, Bi, Zn) имеют промежуточную величину η . Перенапряжение, характерное для третьей группы (это типичные легкоплавкие металлы: Pb, Sb, Ag, Sn, Cd, Tl), является низким (до десятков мВ). Эта классификация тесно связана с величинами плотности тока обмена при окислении-восстановлении этих элементов: высокие величины i_0 соответствуют низким перенапряжениям, и наоборот. Металлы, выделяемые при высоком перенапряжении, обычно более мелкозернисты по сравнению с металлами второй и третьей групп. Нужно заметить, что эта классификация условна и справедлива только тогда, когда ионы не связаны в комплексы; в последнем случае возможно резкое возрастание величины η , при той же плотности тока, что сопровождается соответствующими изменениями морфологии получаемого слоя металла.

При положительном (анодном) перенапряжении имеет место обратный процесс анодного растворения металла. Если осаждение металла производится с растворимым анодом из того же металла, то общее

электрическое напряжение U между катодом и анодом равно сумме $|\eta_c| + |\eta_a|$ плюс омическое падение напряжения в растворе:

$$U = |\eta_c| + |\eta_a| + IR. \quad (1.16)$$

Наконец, необходимо отметить, что для осаждения нужного металла не всегда необходимо задавать потенциал, более отрицательный по сравнению с его равновесным значением. В ряде случаев имеет место выделение металла и в более положительной области потенциалов, что связано прежде всего с сильным взаимодействием осаждаемых слоев с материалом поверхности подложки (субстрата). Это явление носит название субпотенциального осаждения (*underpotential deposition, upd*, [4]); оно чрезвычайно важно и интересно как для электроосаждения, так и для электрокатализа, и будет специально рассмотрено ниже.

1.7. СМЕШАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Равновесный потенциал достигается только в тех случаях, когда можно пренебречь другими электрохимическими процессами, происходящими параллельно и одновременно с основным процессом. Если это условие не соблюдено, то нулевой ток, т. е. условие макроскопического равновесия, достигается при другом потенциале E_r , который называется *стационарным, смешанным* или *компромиссным (rest potential)*. Если одновременно имеют место несколько прямых и обратных процессов, то в отсутствие внешнего источника самопроизвольно устанавливается такой потенциал, при котором алгебраическая сумма всех токов равна нулю. При этом ни один процесс не находится в равновесии — каждый протекает с некоторой скоростью. Такую природу имеют, в частности, многие коррозионные процессы. Фактическая величина смешанного потенциала зависит от природы происходящих реакций и от состояния поверхности электрода — например, ее шероховатости, присутствия адсорбированных веществ и/или пленок из продуктов коррозии и т. д. и т. п.

1.8. ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ ТОКА ОТ ПОТЕНЦИАЛА (ВОЛЬТАМПЕРОГРАММЫ, ИЛИ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ)

Зависимости плотности тока электрохимического процесса от потенциала электрода $i = f(E)$, называемые также *вольтамперограммами*, или *поляризационными кривыми*, имеют фундаментальное значение для электрохимии. Теория, трактующая функциональную зависимость i от E , изложена в гл. 3. Соответствующие кривые (например, рис. 1.1), полученные экспериментально или теоретически, ясно демонстрируют основные черты различных электрохимических процессов и поэтому

широко применяются в электрохимии вообще и при изучении электроосаждения металлов в особенности.

Поляризационные кривые для двух различных процессов, одновременно происходящих на одном электроде, показаны на рис. 1.2. Два таких параллельных процесса могут иметь место при осаждении металла из водного раствора, если приложенный катодный потенциал достаточен для начала выделения водорода. На рисунке показаны равновесные потенциалы обоих процессов, величины плотностей тока («парциальные плотности тока» и суммарная плотность тока), а также перенапряжения. Необходимо обратить внимание на то, что выделение водорода является очень важным процессом при осаждении металлов, так как атомарный водород может включаться в осадок и/или в основу, влияя на их свойства. При этом лишь небольшая доля выделяемого водорода входит в состав металла: большая часть выделяется в виде газа.

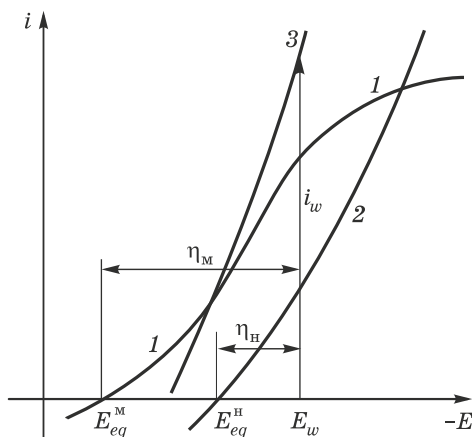


Рис. 1.2. Зависимости плотности тока от потенциала для процесса выделения металла (1) при одновременном выделении водорода (2): 1 и 2 — парциальные кривые, 3 — экспериментально измеренный общий ток. Показаны катодные перенапряжения η_M и η_H и равновесные потенциалы $E_{eq}^{M,H}$ для обоих процессов, а также рабочий потенциал E_w

Экспериментально кривые $i = f(E)$ получают («снимают»), поочередно задавая фиксированные значения потенциала и измеряя соответствующие установившиеся значения плотности тока; после мгновенного переключения потенциала от одной величины к другой требуется некоторое время (обычно 10–100 с) для стабилизации тока. Кривую можно получить по-другому, задавая плотности тока и измеряя соответствующие им потенциалы. Первый способ называется *потенциостатическим*, второй — *гальваностатическим*. Получаемые двумя способами кривые могут различаться между собой, особенно если наблюдается ингибирование поверхности электрода,

которое может привести к возникновению максимумов тока. Кроме того, широко используют *потенциодинамические* и *гальванодинамические* измерения (включая циклические), при которых потенциал или ток непрерывно изменяются во времени («развертка» потенциала или тока). Вид таких динамических кривых зависит от скорости развертки; некоторые электрохимические методы основаны на изучении этой зависимости.

Производная от потенциала по плотности тока $dE/di = d\eta/di$, т. е. наклон кривой $E(i)$, называется *поляризуемостью*. Эта величина важна при анализе равномерности распределения тока по поверхности электрода. Как правило, чем выше поляризуемость, тем более равномерно распределяется ток, а, следовательно, толщина осажденного металлического покрытия также более равномерна. Электрод, для которого $d\eta/di \rightarrow \infty$, называют *идеально поляризуемым* электродом. Такой идеализированный электрод имеет особое значение для электрохимии вообще и, в частности, для теории распределения тока. Электрод, имеющий $d\eta/di \rightarrow 0$, называется *неполяризуемым*. Величины поляризуемости при различных процессах осаждения металлов приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3
Поляризуемость электродов в некоторых электролитах (усредненные значения)

Металл	Тип электролита	Поляризуемость, Ом·см ²
Ag	Цианидный	20–24
Cd	То же	12–14
Cd	Сульфатный	1,3–1,5
Cu	То же	2,2–2,5
Cu	Цианидный	11–16
Cu	Пирофосфатный	10–15
Fe	Сульфатный	1,7–2,0
Ni	То же	4,0–4,5
Zn	То же	1,5–1,8
Zn	Цинкатный	8–10

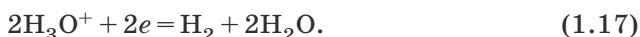
Перенапряжение любого подобного процесса сильно зависит от условий осаждения: состава раствора, pH, температуры, перемешивания электролита и т. д. Используют два метода сравнения кривых, полученных в разных условиях. Рассмотрим, например, кривые 1 и 2 на рис. 1.1, полученные экспериментально для одного и того же процесса, но при перемешивании и в спокойном растворе. Можно сказать, что при одном и том же потенциале плотность тока CD для кривой 2 ниже, чем для кривой 1. В то же время можно отметить,

что при одинаковой плотности тока потенциал для кривой 2 выше, чем для кривой 1. Оба эти утверждения эквивалентны. Снижение плотности тока (η возрастает) называют *ингибированием* процесса, снижение перенапряжения η (CD возрастает) — *деполяризацией*.

1.9. ВЫХОД ПО ТОКУ

В большинстве реальных процессов наряду с основной электродной реакцией выделения металла происходят и другие, так называемые побочные процессы. В этом случае важно найти величины плотностей тока двух или более параллельных процессов, происходящих при одном и том же заданном потенциале.

Побочные процессы могут иметь различную природу. Как уже отмечалось, может иметь место выделение водорода в результате электролиза воды:



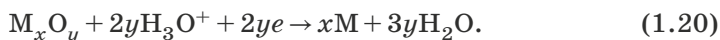
Кроме того, может происходить осаждение (соосаждение) другого металла:



Далее, возможно неполное восстановление некоторых ионов металлов, например:



Иногда наблюдается восстановление находящихся на поверхности оксидов:



Возможны также другие реакции, некоторые из которых могут быть чисто химическими.

Если второй (побочный) процесс заключается в выделении металла, то определение плотностей тока обоих процессов тесно связано с составом осаждаемого сплава. Действительно, отношение молярных концентраций металлов в сплаве пропорционально отношению соответствующих плотностей тока. Если же происходят побочные процессы другого типа, то вводится понятие *выхода по току* (ВТ) как отношения парциальной плотности тока целевого процесса к суммарной плотности тока:

$$\text{ВТ} = i_p / \sum_j i_j = Q_p / \sum_j Q_j. \quad (1.21)$$

Выход по току часто выражают в процентах.

Для практического нахождения ВТ катод взвешивают на аналитических весах до и после электролиза и параллельно этому точно измеряют количество прошедшего электричества электронным интегратором тока либо с помощью амперметра и секундомера.

Вычисляется ВТ как отношение реального прироста массы электрода к теоретической величине, найденной по закону Фарадея:

$$BT = \frac{\Delta m}{QA/(nF)} . \quad (1.22)$$

Если же величина ВТ для данного конкретного процесса уже известна, то ее можно подставить в формулу Фарадея для вычисления истинной толщины покрытия:

$$h = BT \cdot K_I i \tau . \quad (1.23)$$

Величины ВТ для различных процессов сильно различаются и зависят как от выделяемого металла, так и от типа электролита, температуры, плотности тока, рН и т. д. Промышленные процессы, как правило, работают с высоким выходом по току; оценочные и усредненные значения ВТ для нескольких процессов приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

**Выход металлов по току (усредненные величины)
в некоторых распространенных электролитах**

Металл	Тип электролита	Выход по току
Ag	Цианидный	0,98
Au	Цитратный	0,60
Au	Фосфатный	0,95
Cd	Цианидный	0,90
Cd	Сульфатно-аммонийный	0,90
Co	Сульфатный	0,88
Cr	Хроматный	0,18
Cu	Сульфатный	1,00
Cu	Цианидный	0,75
Cu	Пирофосфатный	0,99
Fe	Хлоридный	0,90
Fe	Сульфатный	0,92
Fe	Фторборатный	0,95
Ni	Сульфатный	0,96
Ni	Сульфаматный	0,98
Pb	Фторборатный	0,99
Pd	Аминохлоридный	0,80
Re	Сульфатно-аммонийный	0,25
Rh	Сульфатный	0,70
Sb	Цитратный	0,94
Sn	Станнатный	0,80
Sn	Пирофосфатный	0,90
Sn	Сульфатный	0,95
Zn	Цианидный	0,80
Zn	Сульфатный	0,97

Зависимость катодного выхода по току $ВТ_k$ от плотности тока для ряда процессов приведена на рис. 1.3. Следует обратить внимание, что в некоторых случаях наблюдается возрастание $ВТ_k$ с плотностью тока, а в других — уменьшение. Снижение $ВТ_k$ при росте i является положительным фактором для получения равномерности распределения металла по поверхности.

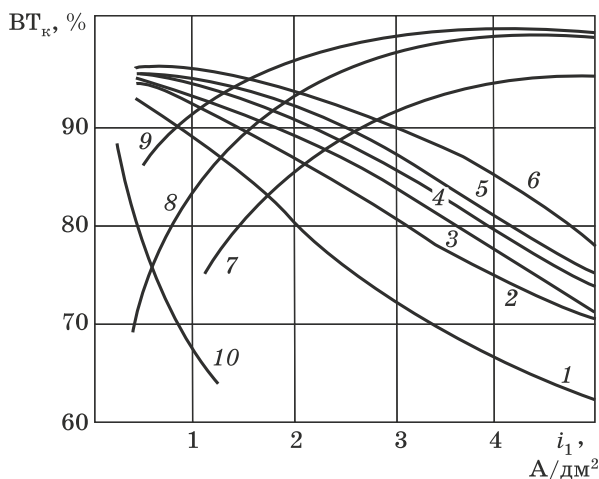


Рис. 1.3. Зависимости катодного выхода по току $ВТ_k$ от плотности тока для различных процессов выделения металлов: 1 — медь (цианидный раствор), 2 — кадмий (цианидный раствор), 3 — медь (пирофосфат), 4 — олово (станнат), 5 — сурьма (цитрат), 6 — цинк (цианид), 7 — железо (сульфат), 8 — никель (сульфат), 9 — цинк (сульфат), 10 — золото (цитрат)

1.10. СТАДИИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ. БЫСТРЫЕ И МЕДЛЕННЫЕ СТАДИИ

Суммарный процесс при электрохимическом выделении металлов является сложным и обычно состоит из нескольких стадий. Наряду с процессом (или процессами) переноса заряда, могут иметь место такие стадии, как химическая реакция, массоперенос и кристаллизация. Приэлектродная стадия химической природы может заключаться, например, в дегидратации иона или отщеплении части лигандов.

Расход электроактивных веществ на электроде компенсируется массопереносом из глубины раствора, который осуществляется путем миграции, диффузии и конвекции. Этот процесс (подвод частиц к электроду) и является первой стадией электродного процесса. Вблизи электрода частица теряет (по крайней мере, частично) воду и лиганды, происходит перенос заряда (возможно, неполный), и адсорбция иона (атома) на поверхности. Наконец, эти ад-ионы (адатомы) в результате поверхностной диффузии достигают мест роста и встраиваются в кристаллическую решетку металла. Перечисленные стадии показаны

на рис. 1.4. Наиболее важными являются стадии массопереноса и переноса электрона: сначала ион переносится из объема раствора на электрод, где он затем теряет свой заряд. Поэтому в довольно общем виде процесс осаждения металла можно рассматривать как цепочку:

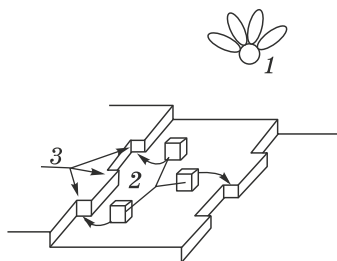
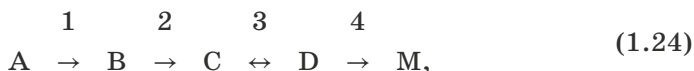


Рис. 1.4. Основные стадии электроосаждения на поверхности электрода: 1 — гидратированный ион в растворе, 2 — ионы (атомы) на поверхности, диффундирующие к ступеням роста, 3 — изломы (кинки) на ступенях (места роста)

В общем случае многостадийный процесс представляют в виде цепочки типа



где «А» характеризует начальное состояние электрохимической системы (ион находится в глубине раствора, а электроны в кристаллической решетке), а «М» — конечное состояние, т. е. атом металла в кристаллической решетке. Стадии «В», «С» и т. д. — это промежуточные состояния системы. В стационарном состоянии скорости всех стадий одинаковы и соответствуют измеренной плотности тока.

Некоторые из стадий 1–4 (пусть, например, стадия 3) могут находиться в равновесии; это означает, что скорости противоположных процессов перехода (в данном случае $C \leftrightarrow D$) намного больше скорости суммарного процесса. Стадии такого рода называют *равновесными*, или *быстрыми стадиями*, что подчеркивает их отличие от других стадий.

Каждая стадия идет одновременно как в прямом, так и в обратном направлении; ее наблюдаемая скорость есть разность этих двух скоростей. В случае электрохимического процесса плотность тока обмена (см. п. 1.6) это и есть равновесная скорость обратимой электрохимической стадии. Скорости других стадий также удобно выражать как плотность тока. В стационарных условиях скорость всех стадий (выраженная как разность скоростей прямого и обратного

процессов) одинакова; это, однако, не так для парциальных скоростей прямого и обратного процессов в каждой стадии.

Парциальные скорости (прямая и обратная) быстрой стадии почти одинаковы, и обе они значительно выше скорости общего (суммарного) процесса. Напротив, скорость прямого процесса в медленной стадии близка к скорости общего процесса, а скорость обратного — много ниже и часто пренебрежимо мала. Наиболее медленные стадии часто называют *скоростью определяющими* или *лимитирующими*. Иногда таких замедленных стадий в общем процессе может быть две или более.

Измеряемая величина перенапряжения тесно связана со скоростями стадий. В большинстве случаев суммарное перенапряжение можно разделить на несколько частей, каждая из которых соответствует определенной стадии:

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \dots \quad (1.25)$$

Лимитирующая стадия не обязательно дает наибольший вклад в суммарное перенапряжение η . При экспериментальном изучении электрохимических процессов рассмотренное разделение перенапряжения на части полезно, но не всегда корректно и требует строгого анализа [5]. В общем случае, при высоких перенапряжениях велик вклад диффузионных процессов, в то время как при низких — основной вклад в перенапряжение дает процесс переноса заряда.

Стадийный характер электрохимических процессов часто находит отражение в том, какую форму имеет поляризационная кривая. Например, если лимитирующей стадией является диффузия ионов-реагентов, то на кривой появляется асимптотический участок, характеризующий предельной плотностью тока i_{lim} , который называют *диффузионным предельным током* (см. рис. 1.1).

1.11. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Принципиально возможно выделить металл из простого раствора его соли или другого растворимого соединения, содержащего металл в виде катиона, аниона или комплекса (как имеющего электрический заряд, так и незаряженного). Например, выделение меди из водных растворов происходит путем разряда гидратированных катионов Cu^{2+} (а также Cu^+ , имеющих в значительно меньшей концентрации); серебро в наиболее широко применяемых растворах присутствует в виде комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_x$, где x может принимать значения от 1 до 3. Никель в ацетатных растворах образует ионы $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^+$.

Однако однокомпонентные растворы используются редко, поскольку они не обеспечивают получения осадков необходимого качества. Применяемые на практике растворы содержат еще некоторые компоненты, каждый из которых играет особую роль (или даже несколько ролей).

Так, для повышения электропроводности растворов в них добавляют неорганические кислоты или щелочи; электролиты с высокой проводимостью позволяют снизить напряжение на ваннах (и сэкономить электроэнергию), а также повысить равномерность распределения металла по поверхности. Вещества, не участвующие в электродных процессах, называют *фоновыми электролитами*. Кислоты и щелочи, кроме того, служат для доведения pH до нужной величины (в стандартных описаниях состава растворов обычно приводят оптимальную величину их pH). Кислотность должна быть стабильной во времени, а также постоянной по всему объему раствора, включая приэлектродную область. Это достигается добавлением буферирующих веществ (например, при никелировании для этого применяется борная кислота).

Буферирование особенно важно, когда на катоде вместе с металлом выделяется водород: это приводит к повышению pH вблизи электрода (подщелачиванию), в результате чего возможно выпадение гидроксидов, ухудшающих свойства осадков. Величина pH прикатодного слоя может отличаться от pH основной массы раствора на несколько единиц.

Наряду с указанными важнейшими компонентами, широко используются так называемые *добавки*. Примером этого типа компонентов являются смачиватели, которые добавляют к растворам с целью снижения поверхностной энергии на электроде, что облегчает отделение от него пузырьков водорода. Находящиеся на поверхности осаждаемого металла пузырьки газа препятствуют локальному выделению металла, приводя к нежелательному эффекту «питтинга», т. е. к появлению точечных язвочек или даже сквозных пор в покрытии.

Другим примером являются поверхностно-активные добавки, специфические для каждого процесса. Некоторые вещества, полезные для осаждения одного металла, могут оказаться бесполезными или вредными при выделении других. Процесс возможен и в отсутствие таких веществ, но они улучшают внешний вид, свойства осадка и его равномерность по толщине. Добавки можно классифицировать как «блескообразователи» (позволяющие непосредственно получать блестящие покрытия без последующей полировки) и «выравниватели» (выравнивающие агенты, способствующие заполнению металлом имеющихся царапин или ямок и общему сглаживанию поверхности). Другие добавки помогают снизить внутренние напряжения в осадках, активировать растворение анодов, повысить выход по току, подавить образование дендритов и т. д. В присутствии добавок осаждение обычно ингибируется (повышается перенапряжение), как это показано на рис. 1.5.

Концентрация добавок обычно находится в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} моль на литр, хотя некоторые из них влияют на процессы осаждения и при значительно меньших концентрациях. Механизм их действия обычно связан с адсорбцией на поверхности электрода,

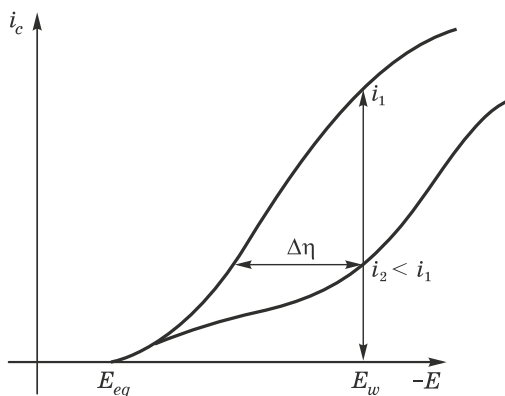


Рис. 1.5. Характерный вид поляризационных кривых: i_1 — ток в отсутствие ингибирования, i_2 — при ингибировании, i_2/i_1 — степень ингибирования, $\Delta\eta$ — дополнительное перенапряжение при $i = \text{const}$ E_w — рабочий потенциал

в результате чего поверхностная концентрация оказывается довольно высокой при малой объемной концентрации. В процессе осаждения концентрация добавок уменьшается вследствие их включения в состав растущего осадка или из-за разложения на катоде; поэтому необходима периодическая корректировка по каждому типу добавок.

1.12. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ХОД ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛА

Наряду с плотностью тока и электродным потенциалом, на процесс электрохимического выделения металла влияют и другие параметры и условия процесса, такие как температура раствора, pH, концентрация реагентов, тип подложки (субстрата), побочные процессы (такие, как выделение водорода).

Температура T является одним из важнейших параметров. Осаждение обычно производится из водных растворов, и поэтому рабочий температурный интервал, как правило, составляет от 15 до 70 °С. В некоторых случаях (например, при химико-каталитическом осаждении сплава Ni–P) применяется температура до 99 °С. Повышение температуры дает некоторые преимущества: повышается растворимость и электропроводность, уменьшается пассивация анодов. С другой стороны, ускоряется испарение воды, ускоряются коррозионные процессы, снижается эффективность добавок, осадки становятся более шероховатыми. Это ограничивает применение повышенных температур.

Снижение температуры требует уменьшения плотности тока (и, следовательно, скорости осаждения), чтобы не работать в условиях диффузионных ограничений. При низких температурах замедляется

диффузия, из холодных растворов часто осаждаются напряженные покрытия, склонные к растрескиванию. В целом роль температуры в каждом случае может оказаться разной, и поэтому каждый процесс имеет свою оптимальную рабочую температуру. Чаще всего отклонение $\pm 3^\circ\text{C}$ от оптимума допустимо, однако некоторые процессы, особенно при лабораторных исследованиях, требуют значительно более строгого контроля температуры. Скорость электрохимических процессов повышается примерно на 10% в случае увеличения температуры на 1°C ; диффузионные процессы при этом ускоряются на 2%.

Материал, из которого изготовлена *основа* (субстрат, подложка), а также состояние ее поверхности оказывают влияние на процесс, в особенности в его начальный период. Это связано с тем, что скорость образования кристаллических зародышей на подложке (инойродной) и на поверхности растущего металла различна. В некоторых случаях, особенно когда основа не покрыта оксидом и имеет кристаллическую структуру, близкую к структуре осадка, ее влияние на ход процесса осаждения прослеживается вплоть до толщин порядка 10 мкм. С другой стороны, при гладкой механически полированной основе ее влияние минимально и может быть повышено путем химического травления.

Природа основы, ее состав и состояние определяют также характер необходимой предварительной обработки поверхности (перед осаждением покрытия). Это относится к выбору растворов обезжиривания, химического и электрохимического травления, что необходимо для обеспечения хорошей адгезии покрытия.

Процесс осаждения и свойства осадка зависят также от *концентрации электроактивных ионов* (ионов-реагентов). Осаждение из разбавленных растворов (при одном и том же потенциале) приводит к получению более мелкозернистых осадков, притом при меньшей скорости осаждения. Катионы и анионы, присутствующие в растворе, но не участвующие в электродных реакциях, тем не менее оказывают влияние на процесс вследствие их адсорбции на электроде, изменения ионной силы и электропроводности раствора.

Перемешивание раствора в большинстве случаев является желательным, так как оно ускоряет массоперенос к электроду, на порядок и более уменьшая толщину диффузионного слоя. Перемешивают раствор обычно механическими (магнитными) мешалками или сжатым воздухом, иногда качанием анодных штанг. Очень эффективным является ультразвуковое перемешивание. Перемешивание само по себе не изменяет характера растущего осадка, но увеличивает оптимальную величину плотности тока. В некоторых случаях, однако, перемешивание не рекомендуется, так как оно может приводить к попаданию в осадок анодного шлама либо к нежелательному нарушению слоя электролита, прилегающего к рабочему электроду.

Величина *pH раствора* также играет важную роль, поскольку влияет на выход по току, выделение водорода и осаждение гидро-

кисидов; эта величина оказывает определяющее влияние на электрохимические равновесия в растворе и на относительные концентрации различных соединений, образуемых электроактивными частицами.

Выделение водорода может иметь место параллельно осаждению металла, особенно при осаждении переходных металлов. Пузырьки водорода перемешивают раствор вблизи катода. Скорость i выделения водорода описывается уравнением Тафеля

$$E = a + b \lg i, \quad (1.26)$$

где коэффициенты a и b (характеризующие как процесс, так и материал основы) табулированы и могут быть найдены, например, в [5]. Значения коэффициента b (*тафелевские наклоны*) составляют примерно 0,12 вольта на декаду (т. е. 0,12 В при десятикратном изменении плотности тока) для большинства металлов, а величина коэффициента a изменяется в широких пределах. С помощью уравнения (1.26) можно рассчитать скорость выделения водорода на различных металлах, если задана величина потенциала.

В первый период осаждения (от секунд до минут) водород выделяется в основном на поверхности основы. Если реакция выделения водорода имеет низкое перенапряжение, то преимущественно выделяется водород; поэтому ВТ выделения металла низок и возрастает только после образования тонкого слоя осадка. Это наблюдается, например, при осаждении цинка на сталь. В указанный начальный период концентрация водорода в тонком электродном слое может оказаться значительной, и в дальнейшем водород диффундирует в стальную основу, вызывая ее хрупкость и приводя к другим нежелательным побочным явлениям [6]. Наводороживание основы может продолжаться и в дальнейшем — в результате выделения водорода в порах покрытия и его диффузии через покрытие.

1.13. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ

Электропроводность является одним из наиболее практически важных свойств электролита; она зависит от концентрации и подвижности составляющих его ионов. Проводимость сильно разбавленных растворов можно записать в виде суммы

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2 + \dots + \kappa_n, \quad (1.27)$$

в которой κ_n — это проводимости всех ионных компонентов при их фактических концентрациях в растворе. Это правило, однако, непригодно для концентрированных промышленных растворов вследствие взаимодействий ионов друг с другом и с молекулами воды, в результате чего проводимость всей системы не равна сумме проводимостей. Поэтому на практике проще измерить кондуктометром реальную электропроводность раствора, чем ее рассчитывать. Измерения проводимости важны при контроле электролитов, поскольку κ

определяет напряжение на ванне и равномерность распределения осадка.

Численные значения проводимости различных промышленных электролитов близки по порядку величины. При комнатной температуре подкисленные растворы меднения имеют удельную электропроводность κ (в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) примерно 15–25, для растворов никелирования характерны величины от 3 до 7, для растворов хромирования это 40–60, кислые растворы цинкования и кадмирования имеют проводимость в пределах 5–10, а цианидные растворы для осаждения меди, цинка и кадмия соответственно 6–16. Можно видеть, что величины проводимости однотипных растворов различаются примерно в 2 раза. Каждый конкретный раствор имеет свою проводимость, и приведенные данные являются усредненными, поэтому в каждом отдельном случае необходимы точные измерения. Если проводимость измерена при одной температуре, то ее значения при других температурах можно оценить, учитывая, что повышение температуры на 1°C приводит к увеличению κ примерно на 2%. Это довольно сильная зависимость, поэтому, повторяем, необходим строгий контроль температуры.

Проводимость растворов может изменяться, если в растворе присутствуют мелкие непроводящие частицы или пузырьки газа. В подобных случаях эффективную величину проводимости можно вычислить по формуле

$$\kappa = \kappa_0(1 - \varepsilon)^{1,5}, \quad (1.28)$$

причем κ_0 — это проводимость чистого раствора, а ε — объемная доля непроводящей фазы.

Измерения проводимости выполняют в специальных ячейках (кондуктометрических), выполненных из химически стойкого стекла и имеющих электроды из платинированной платины (рис. 1.6), причем измерения производятся на относительно высокой частоте переменного тока. Проводимость всей ячейки (в Ом^{-1}) сначала измеряют, используя раствор с точно известной удельной проводимостью (обычно применяют раствор KCl). Затем после тщательной промывки раствор заменяют на исследуемый, и измерения производят повторно. Отношение измеренных проводимостей равно отношению соответствующих величин удельной электропроводности.

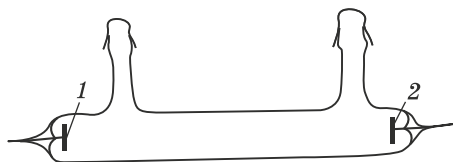


Рис. 1.6. Ячейка для измерений электропроводности:
1, 2 — платиновые электроды

Зная удельную проводимость раствора, можно рассчитать омическое сопротивление R электродной системы в этом электролите. Так, для двух плоскопараллельных электродов, каждый из которых имеет площадь S , расположенных друг от друга на расстоянии l , имеем:

$$R = l / (\kappa S); \quad (1.29)$$

для двух коаксиальных электродов с радиусами r_1 и r_2 и высотой h получаем:

$$R = (2\pi h \kappa)^{-1} \ln(r_2 / r_1); \quad (1.30)$$

для n сферических электродов с радиусами r и суммарной площадью поверхности $S = 4\pi r^2 n$, если они расположены на расстоянии a от большого противоэлектрода ($a \gg r$):

$$R = r / (\kappa S). \quad (1.31)$$

В общем случае, когда различные объекты с общей площадью поверхности S расположены на среднем расстоянии l от противоэлектрода, сопротивление определяется так:

$$R = kl / (\kappa S) \quad (1.32)$$

(k в среднем составляет 1–2).

Если величина R известна, то можно рассчитать напряжение на ячейке (на ванне) U при заданном токе I по уравнению (1.16):

$$U = IR + \eta_c + \eta_a.$$

1.14. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОСАДКОВ

Выделение других металлов, происходящее параллельно основному процессу, приводит к включению металлических загрязнений в осадок. Если же второй металл введен специально, то образуется осадок некоторого целевого сплава. При росте осадка, кроме того, происходит включение в него (захват) всех компонентов, присутствующих в прикатодной области раствора; эти процессы могут быть как полезными, так и вредными с точки зрения обеспечения надлежащих свойств покрытия, и поэтому должны контролироваться. Современные физические методы позволяют, например, определять концентрации большинства химических элементов в составе покрытий, не прибегая к сложным процедурам химического анализа.

Когда компонент соосаждается электрохимическим путем (т. е. в результате переноса заряда), его концентрация в осадке определяется законом Фарадея и пропорциональна парциальной плотности тока. С другой стороны, скорость включения (соосаждения) адсорбированных частиц, происходящего в результате движения фронта роста осадка, пропорциональна поверхностной концентрации (заполнению) и зависит от времени жизни частицы на поверхности. Такой механизм

включения характерен для молекул большинства добавок и вспомогательных веществ, присутствующих в электролите. Наводороживание осадка, также относящееся к процессам соосаждения, является особым случаем и имеет свои специфические закономерности.

Структура осадка характеризуется прежде всего размером и формой зерен. Размер зерен (иногда говорят: субзерен) определяют методом рентгеноструктурного анализа; строго говоря, этим методом находят средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения в кристалле. Зерна, размер которых разрешается с помощью электронной или оптической микроскопии, часто состоят из многих субзерен, разделенных дислокационными границами, в частности двойниковыми. Точечные дефекты могут быть найдены путем прецизионного измерения периода кристаллической решетки, двойники и деформационные дефекты — как рентгенографически, так и с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеноструктурный анализ позволяет определить, кроме того, преимущественную кристаллографическую ориентацию (текстуру) осадков.

Наряду с этим, металлографические исследования (микрошлифы) позволяют различить столбчатый и слоистый типы роста, а также особый и довольно распространенный тип осадков, состоящих из беспорядочно ориентированных мелкодисперсных равноосных кристаллов. Морфологию поверхности осадков изучают методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии, позволяющей различить типы строения поверхности — пирамидальный, ступенчатый, сфероидальный, — которые иногда можно соотнести с внутренней структурой осадка. Во многих более ранних работах (1950–1970) широко применяли электронную микроскопию реплик поверхности (лаковых или угольных копий, подтененных металлом); в свое время эта экспериментальная техника достигла значительных высот.

При изучении влияния основы на структуру осадка обычно определяют, имеется или нет эпитаксия (продолжение осадком структурного характера основы) и на какую толщину она распространяется. Начиная с некоторой толщины, структура осадка определяется только условиями осаждения и мало зависит от подложки.

Если осадок представляет собой сплав, то дополнительно определяют его фазовый состав. В случае сплава необходимо с помощью рентгенофазового анализа определить, представляет ли он твердый раствор, механическую смесь кристаллов компонентов или интерметаллическое соединение. Эти данные затем сравнивают с известной из литературы термодинамической фазовой диаграммой сплава такого же химического состава [7]. Как правило, фазовый состав электроосажденных сплавов отличается от термодинамически равновесного состояния (характерного, например, для отожженного металлургического сплава). Часто наблюдается образование пересыщенных твердых растворов.

Особый интерес представляет структура осадков с зеркально блестящей поверхностью; этому вопросу посвящена обширная литература [8]. В большинстве случаев блестящие осадки состоят из очень мелких зерен (много меньше длины волны видимого света); однако имеется немало исключений. Опять-таки, в этом случае полезными инструментами исследования морфологии таких осадков, их ориентации и степени блеска являются рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия высокого разрешения. Если рентгеновские рефлексы очень сильно размыты, говорят о рентгеноаморфных осадках (ранее встречался термин «неявнокристаллические», сейчас чаще говорят о «нанокристаллических» объектах).

Еще один связанный со структурными исследованиями вопрос это степень пористости покрытий и зависимость пористости от толщины осадка, характера основы и условий осаждения.

Наконец, мы переходим к краткому обзору физических свойств электрохимически осажденных металлов.

Чистота металла, его структура и физические свойства зависят от множества факторов. Это относится к механическим (предел прочности, пластичность, твердость, адгезия к основе) и электрическим (удельное и переходное электросопротивление), а в случае металлов группы железа также и к их магнитным свойствам (коэрцитивная сила, прямоугольность петли гистерезиса). В качестве примера на рис. 1.7. приведена зависимость удельного электросопротивления осадка меди от плотности тока и температуры. В меньшей степени от условий осаждения зависят плотность осадков и их модуль упругости.

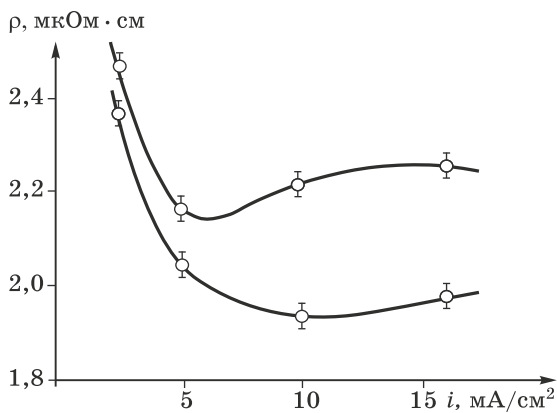


Рис. 1.7. Зависимость удельного электросопротивления осадков меди (пирофосфатный раствор) от плотности тока осаждения; температура: 20°C (верхняя кривая), 50°C (нижняя кривая)

Изменения свойств осадков отчасти связаны с изменениями микроструктуры, в особенности с межзеренными границами. Сегрегация примесей на этих границах и структура самих границ — плотность

дислокаций и угол разориентации соседних кристаллов — играют здесь важную роль. В мелкозернистых металлах относительный объем материала вблизи границ сильно возрастает.

Одной из особенностей электроосажденных металлов и сплавов являются их высокие внутренние напряжения [9]. Различают внутренние макронапряжения и микронапряжения. Макронапряжения (остаточные напряжения) по своему типу аналогичны термическим напряжениям, возникающим в биметаллических пластинах при изменениях температуры, хотя имеют другое происхождение. Для иллюстрации характера таких напряжений можно представить себе резиновую пленку, которую, предварительно растянув, в таком состоянии приклеивают к металлической основе. В пленке будут иметь место напряжения растяжения, а в поверхностном слое металла — напряжения сжатия. В электролитических осадках наблюдаются как напряжения растяжения (их условно считают положительными, т. е. со знаком плюс), так и напряжения сжатия (имеющие знак минус). По абсолютной величине макронапряжения варьируются обычно от нуля до нескольких сот МПа.

Микронапряжения связаны с искажениями кристаллической решетки на атомном уровне и, как правило, не имеют знака, поскольку одни области решетки вблизи искажения являются сжатыми, а другие растянутыми. Эти напряжения чаще трактуют именно как микроискажения и характеризуют относительной величиной (менее 10^{-3}) изменения периода кристаллической решетки.

Осадки металлов с высокими макронапряжениями растяжения (хром, никель) могут растрескиваться, образуя на поверхности сетку микротрещин (рис. 1.8).

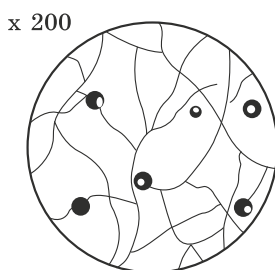


Рис. 1.8. Схематическое изображение растрескивания никелевых осадков (с 200-кратным увеличением): линии показывают микротрещины, кружки — следы (питтинги), оставленные пузырьками водорода

При получении осадков для различных конкретных функциональных целей могут представлять интерес также и другие их свойства, например коэффициент трения, износостойкость, коррозионная стойкость в различных средах и др.

1.15. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА И МЕТАЛЛА

Распределение плотности тока по поверхности электрода является одной из важных характеристик электрохимического процесса. Поскольку в случае электроосаждения металлов скорость осаждения пропорциональна плотности тока, этот вопрос тесно связан с проблемой равномерности толщины осадка. Например, если два участка поверхности катода по-разному удалены от анода или по-разному относительно него расположены, то плотность тока на них различна; на более удаленном участке будет ниже плотность тока и соответственно тоньше покрытие, полученное за тот же промежуток времени.

Различают микроскопическое и макроскопическое распределение тока. Говоря о микрораспределении, имеют в виду распределение тока в масштабе профиля шероховатости поверхности, а также в масштабе таких дефектов поверхности, как царапины или другие области микронного размера (рис. 1.9). Микрораспределение рассматривают в случаях, когда речь идет о заращивании таких микродефектов или о покрытии объектов с малым линейным размером. Термин «макрораспределение», напротив, относится к распределению тока по всему катоду (или по всей макроскопической покрываемой поверхности, как показано на рис. 1.10).

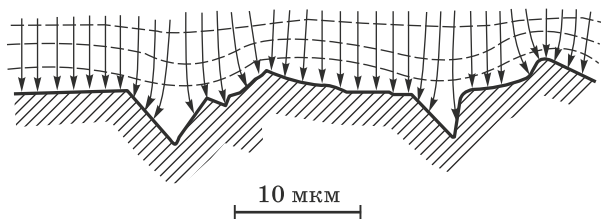


Рис. 1.9. Разрез шероховатой поверхности и схема распределения тока вблизи нее

Распределение тока может отличаться от распределения металла (по толщине), если локальная величина выхода по току различна на разных участках покрываемой поверхности.

С вопросами распределения тока и металла тесно связаны понятия рассеивающей и выравнивающей способности электролитов, которые будут подробно рассмотрены в гл. 8. Там будет разъяснено, что означают такие широко употребительные термины, как «первичное», «вторичное» и «третичное» распределения, а также почему (и как) распределение металла связано с поляризуемостью электрода и с электрической проводимостью раствора.

Чрезвычайно важным для практического применения процессов электроосаждения является развитие различных методов улучшения

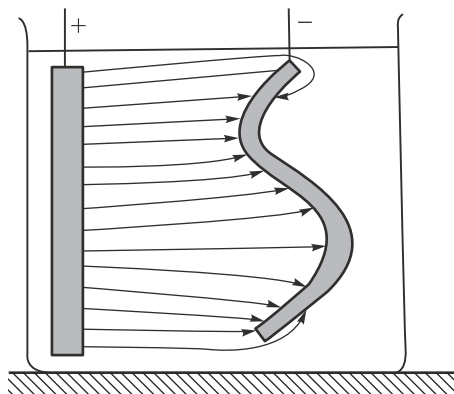


Рис. 1.10. Распределение тока по всему электроду

распределения тока (экраны, дополнительные катоды и «отвлекающие» аноды и т. д.); эти вопросы также будут рассмотрены в гл. 8.

Макро- и микрораспределение существенно различны. Например, в пределах некоторого участка электрода макрораспределение может быть равномерным, в то время как присутствие микровыступов и микровпадин профиля этой поверхности приводит к неравномерному микрораспределению тока. Поскольку, как правило, плотность тока выше на выступах, то в этих местах толщина металла растет быстрее, приводя к возрастанию шероховатости.

1.16. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Для прохождения электрического тока через электрохимическую ячейку вся схема должна быть замкнута; в связи с этим в ячейку (электролизер) помещают противэлектрод (анод), соединенный с положительным полюсом источника тока.

В электроосаждении используют как растворимые, так и нерастворимые аноды. Осаждение меди, никеля, цинка, серебра и многих других металлов обычно выполняют с растворимыми анодами из тех же металлов, в то время как хром, золото, палладий и др. требуют применения нерастворимых анодов. Растворимые аноды, наряду с ролью токоподводов, являются также источником ионов металлов, которые осаждаются на катоде. Поэтому при осаждении, например, никеля, применяют никелевые аноды.

Растворимые аноды работают в режиме активного растворения. Ионы металла переходят непосредственно в раствор (хотя и не всегда в виде тех самых частиц, которые разряжаются на катоде). Анодное растворение имеет место при потенциалах более положительных (анодных) по сравнению с равновесной величиной. Иногда растворению мешает образование слоя соли при быстром растворении анода или

вследствие высокой вязкости прианодного слоя раствора. Анодный выход по току при активном растворении близок к 100%.

При значительных анодных потенциалах иногда наблюдается пассивация анодов. Это явление состоит в формировании на поверхности анода слоя с низкой электрической проводимостью, что приводит к возрастанию локальной плотности тока в отдельных точках и достижению так называемого *критического потенциала* пассивации. В этих условиях на аноде образуется сплошная инертная пленка, и анодная плотность тока резко падает. Это явление крайне нежелательно при электроосаждении. Иногда для поддержания анодов в активном состоянии в растворы вводят ионы хлорида или фторида, хотя обычно не требуется большего, чем обеспечить достаточно низкую рабочую анодную плотность тока.

На поверхности нерастворимых анодов обычно имеют место выделение кислорода или другие процессы электроокисления. Для поддержания устойчивой работы электролитов в этих случаях необходима периодическая корректировка их состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Overbeek J. Z. G. *Colloid Science*, v. 1. — Elsevier, 1952, pp. 115–193.
2. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. — John Wiley & Sons, 2001.
3. Dolin P., Ershler B., Frumkin A. *Acta Physicochimica URSS* **13**, 779 (1940).
4. Bockris J. O'M., Reddy A. K. N., Gamboa-Aldeco M. *Modern Electrochemistry*, 2-nd ed., v. 2a. — Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
5. Феттер К. *Электрохимическая кинетика*. — М.: Химия, 1967.
6. Jewett R. P. *Hydrogen Environment Embrittlement of Metals*. — NASA CR-2163 (1973).
7. Хансен М., Андерко К. *Структуры двойных сплавов*. — М.: Металлургиздат, 1962.
8. Hoar T. P. *Trans. Inst. Metal Finishing* **29**, 202 (1953).
9. Armyanov S., Sotirova G. *Surface Technology* **17**, 321; **20**, 175 (1982).

2.1. ВВЕДЕНИЕ. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ

Электрохимическое осаждение металлов или других веществ имеет место в пространственной области на границе раздела фаз между растущим материалом и раствором. Структура этой области и, в особенности, распределение в ней ионов, молекул растворителя и других незаряженных частиц, а также результирующее распределение электрического заряда и потенциала оказывают определяющее влияние на пограничную энергию системы, на природу и скорость переноса заряда и, наконец, на процессы нуклеации и роста новой фазы.

В общем случае разделение зарядов на указанной границе является следствием разной природы носителей заряда в граничащих областях: электронов в твердом теле и ионов в растворе. В частности, электронная плотность является ненулевой и за пределами ионного остова металла, и это приводит к появлению противоположного ионного заряда в растворе. В простейшем случае указанное разделение зарядов можно рассматривать в виде двух параллельных друг другу слоев противоположных зарядов, и поэтому данную область и называют *двойным слоем*, или *двойным электрическим слоем* (ДС, ДЭС, в англоязычном варианте *DL*).

В литературе имеется ряд глубоких и исчерпывающих работ, посвященных двойному слою [1]; предмет настоящей главы ограничен обсуждением того, как и почему двойной слой влияет на процессы осаждения, а также как можно выполнить соответствующие количественные расчеты на основе экспериментальных данных. Специалисты в области электроосаждения часто недооценивают роль двойного слоя и поверхностных явлений в электродных процессах, поэтому мы хотели бы здесь осветить эту роль.

Наличие границы между металлом и электролитом не только приводит к разделению зарядов, но также делает возможным обмен заряженными частицами между двумя фазами: электроны и ионы из фазы металла могут переходить в раствор, в то время как ионы из раствора переносятся на поверхность и могут адсорбироваться на ней. В результате этого и возникает пограничная область, включающая

как заряженные, так и незаряженные (дипольные и многополярные) частицы. Название «двойной электрический слой» (для краткости «двойной слой», ДС) подчеркивает, что положительно и отрицательно заряженные области пространственно разделены. Точнее, возникают области с преимущественно положительным и преимущественно отрицательным зарядами.

При погружении электрода в электролит ДС формируется путем перераспределения поверхностных зарядов. Его важнейшей характеристикой является скачок потенциала $\Delta\varphi$ на границе раздела фаз. Экспериментально присутствие ДС проявляется как электрическая емкость этой границы. Другими словами, получаемую пограничную систему можно моделировать как электрический конденсатор с противоположно заряженными обкладками со стороны металла и со стороны раствора и с перепадом потенциала между ними. Емкость ДС обычно имеет порядок $C_{DL} \approx 0,1 \text{ Ф/м}^2$. Поскольку максимальная величина $\Delta\varphi$ близка к 1 В, это соответствует плотности заряда порядка $0,1 \text{ Кл/м}^2$, или 10 мКл/см^2 .

Необходимо различать реальное строение границы раздела и различные модельные представления, развитые для упрощения количественных расчетов свойств ДС. Обычно реальную систему, содержащую дискретные заряды, заменяют непрерывной средой, а слой диполей растворителя — непрерывным диэлектриком.

Для описания прохождения тока через электрохимическую ячейку имеющуюся сложную систему атомов, электронов, ионов и молекул заменяют набором конденсаторов и резисторов, определенным образом соединенных в электрическую схему (*эквивалентная схема*), которая воспроизводит электрический отклик реальной системы (рис. 2.1). Каждый элемент этой схемы имеет свой реальный эквивалент; уточнение и улучшение модельной схемы достигается сравнением вычисленных и измеренных откликов при различных частотах тока. Суммарный импеданс (т. е. комплексное сопротивление) системы измеряют в широком частотном диапазоне (обычно от 10^{-2} Гц до 10^6 Гц), и последующий анализ полученного массива данных позволяет получить значительную информацию о величине емкости двойного слоя C_{DL} , а также найти ряд других электрохимических характеристик системы [2].

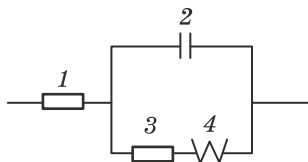


Рис. 2.1. Эквивалентная схема электрода, на которой показаны: емкость двойного слоя (2), сопротивление переноса заряда (3) и диффузионный импеданс Варбурга (4), а также омическое сопротивление электролита (1)

Значение емкости C_{DL} имеет непосредственное практическое значение при наложении тока или потенциала на электрохимическую систему. Например, при ступенчатом (скачкообразном, мгновенном) изменении приложенного к электроду напряжения наблюдается экспоненциальное изменение тока с временем релаксации $\tau = RC_{DL}$, где R — эквивалентное сопротивление. В других случаях при осаждении металла на постоянный ток может накладываться переменный: $i(t) = i_0 \cos(2\pi ft)$.

При высоких частотах f этот переменный ток не влияет на электродный процесс, поскольку имеет место зарядание двойного слоя; это зарядание требует времени порядка

$$\tau = [RT/(nF)]C_{DL}i_0^{-1}, \quad (2.1)$$

где $RT/(nF) = 25,7/n$ мВ при 25°C . Величина τ должна быть меньше, чем $1/f$, иначе переменный ток весь будет расходоваться на перезарядку ДС. Следовательно, условие

$$f < [nF/(RT)]i_0C_{DL}^{-1} \quad (2.2)$$

определяет верхний предел частот, которые можно использовать при изучении процессов в ДС.

При изменении перепада потенциала в двойном слое (что достигается с помощью внешнего источника) происходит изменение плотности заряда как твердой, так и жидкостной обкладок; при определенных условиях может произойти и смена их знаков с положительного на отрицательный — и наоборот. Электродный потенциал φ_m^0 , при котором имеет место инверсия знака заряда поверхности, называется потенциалом нулевого заряда (ПНЗ, или *PZC* в английской аббревиатуре). Численное значение этого потенциала зависит от химической природы как электрода, так и раствора. Это положение соответствует отсутствию свободных зарядов на поверхности. Наряду с другими факторами, разность между фактическим потенциалом электрода и его ПНЗ определяет характер частиц, адсорбируемых на электроде: при более отрицательных потенциалах адсорбируются положительно заряженные частицы, и наоборот. Для практического электроосаждения важно заранее знать, какие именно частицы адсорбируются в разных областях потенциалов, так как адсорбат может оказывать влияние на процесс (как и на формируемые покрытия). Величины ПНЗ для разных металлов приведены в табл. 2.1.

С точки зрения эксперимента, ДС можно охарактеризовать, измеряя его емкость как функцию электродного потенциала. Для описания соответствующего экспериментального отклика развиты различные физические модели, которые обсуждаются ниже. Такие модели пригодны для описания и расчета таких характеристик ДС, как объемная и поверхностная плотность заряда, объемное распределение потенциала и межфазная (поверхностная) энергия. Данные о емкости

Таблица 2.1

Потенциалы нулевого заряда

Металл	Раствор	ПНЗ, В
Ag	0,0025 М Na ₂ SO ₄	–0,67
Au	Вычисленное значение	+0,20
Bi	0,002 М KF	–0,39
Cd	0,001 М NaF	–0,75
Co	Вычисленное значение	–0,40
Cr	Вычисленное значение	–0,45
Cu	0,01 М NaF	+0,09
Fe	Вычисленное значение	–0,35
Ga	0,01 М HClO ₄	–0,69
Hg	0,01 М NaF	–0,193
In	0,003 М NaF	–0,65
Ni	Вычисленное значение	–0,25
Pb	0,001 М NaF	–0,56
Pd	0,05 М Na ₂ SO ₄ + 0,001 М H ₂ SO ₄	+0,26 (полный заряд)
Pd	0,05 М Na ₂ SO ₄ + 0,001 М H ₂ SO ₄	+0,10 (свободный заряд)
Pt	0,03 М HF + 0,12 М KF	+0,235 (полный заряд)
Pt	0,03 М HF + 0,12 М KF	+0,185 (свободный заряд)
Sb	0,002 М KClO ₄	–0,15
Sn	0,00125 М Na ₂ SO ₄	–0,43
Zn	Вычисленное значение	–0,60

в особенности важны для нахождения поверхностных избытков ионов и органических молекул (п. 2.4).

2.2. ПЛОТНАЯ ЧАСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ (СЛОЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА)

Электрический заряд q_m на металлической поверхности, контактирующей с раствором, возникает из-за недостатка или избытка электронов в поверхностном слое. Этот заряд должен быть компенсирован со стороны раствора равным по модулю и противоположным по знаку зарядом $q_2 = -q_m$, причем этот заряд q_2 обеспечивается ионами из прилегающей к металлу области раствора.

Простейшая модель ДС состоит из двух зарядов q_m и q_2 , расположенных на двух параллельных плоскостях, разделенных слоем диэлектрика из дипольных молекул растворителя. Заряды при этом предполагаются точечными, а расстояние x_0 между полученными обкладками определяется размером оболочки, образованной диполями растворителя между ионным слоем и поверхностью металла; это расстояние имеет порядок 0,3 нм.

Данная модель называется «плотным слоем», или слоем Гельмгольца. Она довольно хорошо описывает структуру ДС на границе между концентрированными растворами и нормальными металлами

и фактически подобна обычному электрическому конденсатору, в котором одна из «обкладок» является жидкостной. Данная концепция была развита Г. Гельмгольцем и Ф. Кольраушем.

Емкость такого конденсатора (на единицу площади) составляет

$$C_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_1 / d, \quad (2.3)$$

где d есть расстояние между заряженными плоскостями; если вести отсчет от поверхности металла, то $d = x_0$.

В уравнении (2.3) ε_0 представляет собой электрическую постоянную (абсолютную диэлектрическую проницаемость вакуума), а ε_1 характеризует относительную диэлектрическую проницаемость области между заряженными слоями. Это пространство заполнено диполями растворителя, однако в связи с их ограниченной подвижностью величина диэлектрической константы ε_1 намного ниже по сравнению с фазой чистого растворителя. Предполагается, что величина ε_1 постоянна в области $0 < x < d$.

Электрический потенциал внутри ДС изменяется линейно, так как объемный заряд отсутствует. В каждой точке x потенциал равен

$$\varphi(x) = \varphi_0 + q(x_0 - x) / (\varepsilon_0 \varepsilon_1). \quad (2.4)$$

Изложенная модель является сильным упрощением реальной структуры, что существенно ограничивает ее использование в расчетах. С целью усовершенствования этой модели важно знать ее ограничения. Основные из них заключаются в следующем.

1. Реальная электронная плотность вблизи поверхности металла изменяется не скачком, а постепенно. Поэтому заряженный поверхностный слой металла имеет конечную толщину порядка 0,1 нм, причем распределение заряда зависит от природы металла (полуметаллы и полупроводники характеризуются значительно более широким распределением электронного заряда). Кроме того, электронная плотность экспоненциально спадает в прилегающей к металлу области, приводя к нарушению линейности распределения потенциала в ДС.

Глубина проникновения электрического поля в металл (длина экранирования Томаса–Ферми) дается выражением

$$l_{TF} \approx [\varepsilon_0 E_F / (e^2 n_e)]^{1/2}, \quad (2.5)$$

где E_F — энергия Ферми металла, а n_e — электронная плотность. Для типичных металлов эти величины составляют соответственно 5 эВ и 10^{29} м^{-3} , что дает для l_{TF} величину, приблизительно равную 0,05 нм (для полупроводников эта величина на 2–4 порядка больше). Из приведенного результата ясно, что металлическая обкладка двойнослойного конденсатора не локализована на поверхности, а имеет некоторую толщину. Это оказывает влияние на реальную величину емкости ДС.

2. Величина диэлектрической константы ε_1 зависит от свойств как растворителя, так и металла, а также от электрического поля в ДС,

являясь в действительности функцией свойств и металла, и раствора. При этом толщина d в уравнении (2.3) не тождественна величине x_0 ; в то время как x_0 представляет собой минимальное расстояние, на которое подходят центры ионов к металлической поверхности, d соответствует толщине слоя, имеющего указанное специфическое значение диэлектрической константы [3, 4].

Интересно, что величина C_1 не зависит от концентрации раствора [5] вплоть до значений порядка 0,1 М, а зависит только от заряда q : изменение q влечет за собой изменение отношения ϵ_1/d .

3. Наконец, в модели Гельмгольца считается, что ионы в растворе зафиксированы в определенных положениях, что справедливо только вблизи абсолютного нуля температуры. При любой другой температуре необходимо учитывать тепловое движение, что и обсуждается в следующем разделе.

2.3. ДИФFUЗНЫЙ СЛОЙ (СЛОЙ ГУИ–ЧАПМЕНА)

При любой температуре выше абсолютного нуля тепловое движение смещает центры тяжести зарядов от описанной выше плоскости, приводя к делокализации распределения зарядов. Часть ионов смещается с поверхности в глубину раствора, формируя объемное распределение заряда, или *диффузный слой*.

Диффузный слой состоит из ионов обоих знаков, причем ионы одного из знаков находятся в избытке, который постепенно снижается по мере удаления от электрода (рис. 2.2). Принято представлять образуемую ионную атмосферу как непрерывную среду, имеющую объемную плотность заряда ρ , зависящую от координаты, причем интегральная величина (суммарный заряд) равен q_2 . Диэлектрическая константа в данной области равна обычной величине для растворителя, а сама область начинается на расстоянии x_0 от электрода; ближе к его поверхности заряженные частицы отсутствуют.

Граница между плотным и диффузными слоями называется *внешней плоскостью Гельмгольца* (в английской транскрипции *outer Helmholtz plane, ОНР*). Эту плоскость можно представить как геометрическое место локализации точечных зарядов, адсорбированных на электроде при стремящейся к нулю температуре. В некоторых моделях предполагается, что некоторый заряд имеется на данной плоскости и при конечных температурах, но более правильно приписать самой плоскости заряд, равный нулю, считая, что она является границей между плотным слоем, в котором объемный заряд отсутствует, и диффузной областью, обладающей объемным зарядом q_V . В этом случае при $x < x_0$ имеем $q_V = 0$, в то время как при $x \geq x_0$ заряд $q_V \neq 0$ и постепенно снижается по мере удаления от электрода. В данной модели имеет место скачок диэлектрической константы на ОНР, что нельзя признать реалистичным. Поэтому, хотя модель

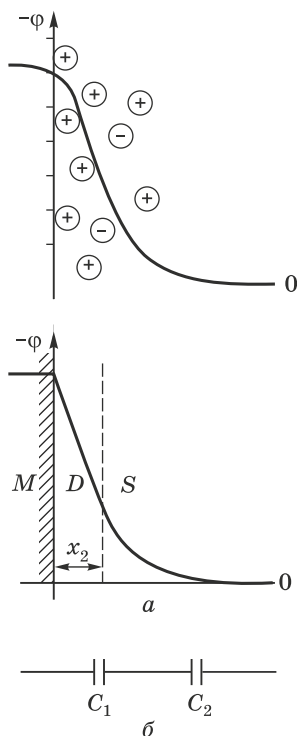


Рис. 2.2. Распределение электрического поля и заряда в случае разбавленного раствора: а) плотный слой и диффузный слой: M — металл, D — диэлектрик, S — раствор; б) электрическая модель двойного слоя с плотной и диффузной частями

удовлетворительно описывает распределение заряда и потенциала в ДС, тем не менее такое описание не вполне строго.

Общая электрическая емкость системы из плотного и диффузного слоев C_{DL} (или для простоты C) подобна емкости двух последовательно соединенных конденсаторов C_1 и C_2 [6], т. е.

$$C^{-1} = C_1^{-1} + C_2^{-1}, \quad \text{или} \quad C = C_1 C_2 / (C_1 + C_2). \quad (2.6)$$

В терминах электростатики описанная картина аналогична случаю, когда в плоскости x_0 расположена проводящая незаряженная пластина. Это не вносит никаких изменений в распределение заряда и потенциала, а нужно только для создания физической модели с двумя конденсаторами, моделирующими соответственно плотный и диффузный слои (см. рис. 2.2). Заряд диффузного слоя отличается тем, что размыт на некоторую толщину.

Емкость C_2 можно найти путем расчета распределения потенциала в диффузной части двойного слоя. Впервые это было выполнено независимо Ж. Гуи и Д. Чапменом примерно 100 лет назад; расчет

основывается на том, что расположение ионов подчиняется распределению Пуассона–Больцмана, которое играет принципиально важную роль в электрохимии (аналогичный подход был несколько позже использован П. Дебаем и Э. Хюккелем при создании их удачной модели строения сильных электролитов). Поэтому мы приводим здесь соответствующие выкладки.

В приближении точечных ионных зарядов, объемную плотность заряда можно выразить как алгебраическую сумму зарядов всех ионов в единице объема:

$$\rho = \sum c_i z_i F = F \sum c_i^0 z_i \exp(-z_i f \varphi). \quad (2.7)$$

Здесь $f = F/(RT)$; локальные концентрации ионов i -го типа c_i могут быть выражены, например, в молях на литр, а ρ , соответственно, — в кулонах на литр. Величины c_i , как предполагается, связаны с локальным потенциалом в соответствии с уравнением Больцмана $c_i(\varphi) = c_i^0 \exp(-z_i f \varphi)$; это равнозначно предположению об отсутствии двух факторов: 1) всех других сил, кроме электростатических и 2) влияния данного иона на величину поля.

С другой стороны, объемная плотность заряда ρ связана с потенциалом φ уравнением Пуассона $d^2\varphi/dx^2 = -\rho/(\epsilon_0\epsilon)$, что совместно с (2.7) приводит к уравнению

$$d^2\varphi/dx^2 = -F/(\epsilon_0\epsilon) \sum c_i^0 z_i \exp(-z_i f \varphi). \quad (2.8)$$

В данном контексте (в отличие от теории Дебая–Хюккеля) рассматривается одномерный случай, при котором поле изменяется только по направлению x нормали к поверхности. В противоположность ϵ_1 из уравнения (2.3) здесь ϵ представляет собой обычную относительную диэлектрическую проницаемость раствора. Уравнение (2.8) имеет вид $\varphi'' = f(\varphi)$; оно интегрируется стандартным методом (путем умножения обеих сторон на $2\varphi'dx = 2d\varphi$), в результате чего приводится к полным дифференциалам.

После интегрирования получаются два результата. Первый из них — это выражение потенциала φ как функции расстояния от *ОНР*; для симметричного z , z -зарядного электролита (т. е. электролита, получаемого при растворении соли типа $A^{z+}B^{z-}$), $\varphi(x)$ дается для области $x > x_0$ выражением

$$\varphi = 4z^{-1}f^{-1} \arctg\{tg(zf\varphi_0/4)\exp[(x_0 - x)/\lambda_D]\}, \quad (2.9)$$

где φ_0 — потенциал на внешней плоскости Гельмгольца (*ОНР*), а величина $\lambda_D = |z|^{-1}F^{-1}[RT\epsilon_0\epsilon/(2c)]^{1/2}$ имеет размерность длины и называется *дебаевской длиной*. При $q_m = 0$ эта длина соответствует падению потенциала в $e \approx 2,7$ раз (для $x > 2x_0$ выражение (2.9) дает практически экспоненциальный спад потенциала, как это показано на рис. 2.3).

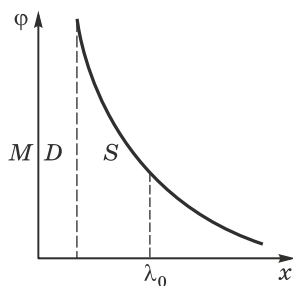


Рис. 2.3. Спад потенциала в диффузном слое: $\lambda_0 = \lambda_D$ — дебаевская длина, M — металл, D — плотный слой (диэлектрик), S — раствор

Для несимметричных растворов электролитов решения уравнения (2.8) можно получить, вводя вспомогательные функции потенциала [8].

Второй результат интегрирования представляет собой соотношение между φ_0 и q_2 :

$$(q_2)^2 = 2RT\varepsilon\varepsilon_0 \Sigma c_i^0 [\exp(-z_i f \varphi_0) - 1], \quad (2.10)$$

или для z , z -электролита

$$q_2 = q_D \sinh(zf\varphi_0/2), \quad (2.11)$$

где $q_D = (8RTc\varepsilon\varepsilon_0)^{1/2} = 2\varepsilon\varepsilon_0/(\lambda_D|z|f)$; эта величина имеет размерность заряда (на единицу площади) и может быть названа *дебаевским зарядом*. В ряде учебников и монографий часто используется другое обозначение, а именно $A = 0,5q_D$.

Общий заряд представляет собой сумму зарядов катионов

$$q_2^{(+)} = q_D [\exp(-zf\varphi_0/2) - 1] \quad (2.12)$$

и анионов

$$q_2^{(-)} = q_D [\exp(+zf\varphi_0/2) - 1]. \quad (2.13)$$

Далее, φ_0 можно выразить через q :

$$\varphi_0 = 2z^{-1}f^{-1} \operatorname{arcsinh}(q_2/q_D). \quad (2.14)$$

Приведенное очень важное выражение имеет два предельных случая: при $q_2 \ll q_D$ имеем

$$\varphi_0 = 2q_2/(|z|f q_D) = q_2 \lambda_D/(\varepsilon\varepsilon_0), \quad (2.15)$$

а при $q_2 \gg q_D$ получаем

$$|\varphi_0| = \text{const} + 2/(zf) \ln|q_2| - 1/(zf) \ln c. \quad (2.16)$$

Уравнение (2.16) позволяет найти емкость диффузного слоя как $C_2 = dq_2/d\varphi_0$, т. е.

$$C_2 = 0,5|z|f q_2 \cosh(0,5zf\varphi_0) = (\varepsilon\varepsilon_0/\lambda_D) \cosh(0,5zf\varphi_0) \quad (2.17)$$

или в виде функции заряда:

$$C_2 = 0,5|z|f(q_2 + q_D)^{1/2}. \quad (2.18)$$

Из уравнения (2.15) можно видеть, что $\varphi_0 = 0$ при $q_2 = 0$. В этих условиях также $q_m = 0$, т. е. поверхность металла находится при потенциале нулевого заряда; при этом емкость C_2 проходит через минимум:

$$C_2 = 0,5|z|f q_D = |z|F[2\varepsilon\varepsilon_0 c/(RT)]^{1/2} = \varepsilon\varepsilon_0/\lambda_D. \quad (2.19)$$

Этот минимум становится особенно заметен (глубок) по мере разбавления раствора.

Записанные выше формулы относятся к емкости диффузной части двойного слоя. Однако, с другой стороны, суммарную емкость ДЭС можно измерить экспериментально. Таким образом, оказывается возможным найти и емкость плотного слоя как

$$C_1^{-1} = C^{-1} - C_2^{-1}. \quad (2.20)$$

Если C_1 не зависит от потенциала, то $C = C_{DL}$ проходит через минимум при том же потенциале, что и C_2 , т. е. при ПНЗ. В действительности, в симметричных электролитах при $c \rightarrow 0$ минимум емкости C наблюдается при ПНЗ [6]. В большинстве случаев минимум несколько смещен от ПНЗ (рис.2.4). Кривые такого типа получены на электродах из легкоплавких металлов, таких как Hg, Pb, Cd, Bi, Ga и др.

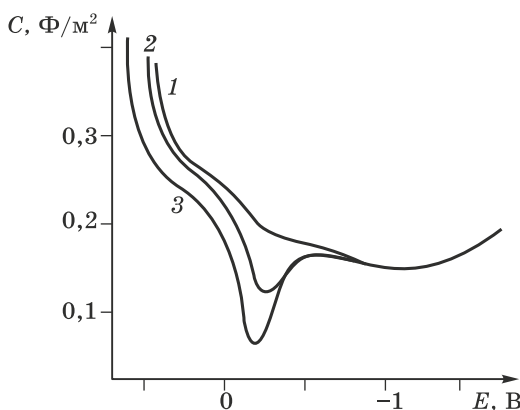


Рис. 2.4. Дифференциальная емкость двойного слоя на ртути в растворах NaF: 0,1 М (кривая 1); 0,01 (кривая 2); 0,001 М (кривая 3); минимумы близки к ПНЗ

Рассматривая диффузный слой как обычный конденсатор с емкостью C_2 и диэлектрической константой ε , можно определить эквивалентную толщину λ ; помещая весь заряд на этом расстоянии от

внешней плоскости Гельмгольца, мы получаем конденсатор той же емкости. При $q_2 = 0$ эта толщина равна

$$\lambda = \varepsilon \varepsilon_0 / C_2 = |z|^{-1} F^{-1} [RT \varepsilon \varepsilon_0 / (2c)]^{1/2}, \quad (2.21)$$

что совпадает с дебаевской длиной λ_D . При $q_2 \neq 0$

$$\lambda = \lambda_D / \operatorname{ch}(|z|f\varphi). \quad (2.22)$$

Если концентрация и/или q возрастает, λ_D уменьшается. В концентрированных растворах $\lambda_D \rightarrow 0$, и тогда весь объемный заряд концентрируется возле *ОНР*; в этом случае модель с двумя последовательно соединенными конденсаторами упрощается до простой модели плотного слоя. В этом предельном случае весь заряд жидкостной обкладки приписывается *ОНР*.

2.4. АДСОРБЦИЯ НА ЭЛЕКТРОДАХ

Прежде чем продвигаться дальше, необходимо рассмотреть вопрос об адсорбции компонентов электролита на электроде. Рассматривают несколько типов изотерм адсорбции и соответствующие взаимодействия, а конкретно: а) адсорбцию поверхностно-активных веществ; б) адсорбцию ионов (включая специфическую адсорбцию); в) адсорбцию электроактивных веществ: реагентов, продуктов и интермедиатов; г) образование адсорбированных ионных или молекулярных слоев.

Термодинамический анализ адсорбции основан на *адсорбционной изотерме Гиббса*; это наиболее общее уравнение, не зависящее ни от каких моделей поверхности. При переходе через границу фаз 1 и 2 термодинамические свойства фаз постепенно изменяются; это изменение, как можно полагать, имеет место в сравнительно узкой области 3 между фазами 1 и 2 (рис. 2.5), которая ограничена плоскостями I и II, причем толщина этой области соответствует молекулярным размерам. Для каждого типа частиц i определяется *поверхностный избыток* Γ_i как разница между концентрациями (числами молей n_i на единицу поверхности) компонента i в области 3 по сравнению с концентрациями в областях 1 или 2. Плоскости I и II называются *плоскостями Гиббса*, а $\Gamma_i = n_i/A$ называют *адсорбцией* (измеряется в молях на единицу поверхности, где A — площадь поверхности). В случае адсорбции на поверхности металлического электрода из раствора вводится только одна плоскость Гиббса, так как вторая совпадает с поверхностью металла.

При постоянных температуре и давлении (что вообще довольно характерно для электрохимических систем) адсорбционное уравнение Гиббса имеет вид

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (2.23)$$

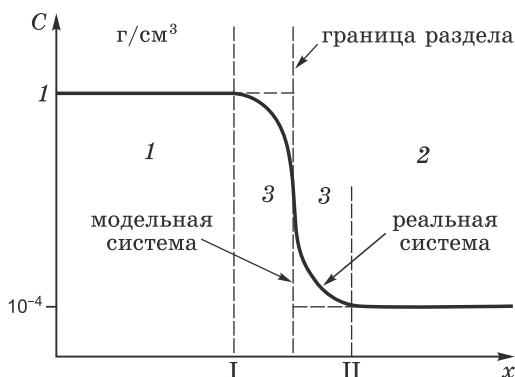


Рис. 2.5. Промежуточные области (3) между фазами (1) и (2);
I и II — плоскости Гиббса

Для системы растворенное вещество (*sol*)–растворитель (вода, *w*) можно записать

$$d\gamma - \Gamma_{sol} d\mu_{sol} - \Gamma_w d\mu_w, \quad (2.23')$$

тогда в случае $\Gamma_w = 0$ имеем

$$d\gamma - \Gamma_{sol} d\mu_{sol}. \quad (2.23'')$$

В частности, для двухкомпонентной системы получаем

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \quad (2.24)$$

Еще одним важным уравнением является уравнение Гиббса–Дюгема для химического потенциала:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0. \quad (2.25)$$

В этих уравнениях γ есть поверхностная энергия границы металл/электролит, а x_i — мольная доля компонента i в растворе. Уравнение Гиббса (2.23) можно рассматривать как поверхностный аналог уравнения (2.25).

Это уравнение связывает адсорбцию растворенного вещества с изменением поверхностной энергии электрода; таким образом, можно сказать, что движущей силой адсорбции является уменьшение поверхностной энергии.

Адсорбция различных частиц зависит в общем случае как от их концентрации в растворе, так и от взаимодействий между ними. Поэтому различный характер взаимодействий приводит к разным типам изотерм адсорбции, описывающих адсорбционное поведение различных типов частиц.

2.4.1. Модельные изотермы адсорбции

2.4.1.1. Изотерма Ленгмюра

Наиболее простой и широко применяемой изотермой, пригодной для описания как адсорбции газов, так и адсорбции из растворов, является *изотерма Ленгмюра*

$$Bc = \theta / (1 - \theta), \quad (2.26)$$

которая связывает заполнение поверхности частицами данного вида $\theta = \Gamma / \Gamma_\infty$ с их концентрацией c в растворе. Здесь Γ это величина адсорбции, выраженная как и ранее, в моль/м², Γ_∞ представляет собой предельную величину адсорбции в случае $c \rightarrow \infty$, а B есть адсорбционная константа. Уравнение (2.26) записывают несколько в другом виде:

$$Bc = \Gamma / (\Gamma_\infty - \Gamma). \quad (2.27)$$

Во многих случаях предельная адсорбция Γ_∞ равна количеству активных мест на единице поверхности электрода n_s / N_A , но это не всегда верно; например, крупные молекулы могут занимать несколько активных центров, и тогда $\Gamma_\infty \neq n / N_A$. Константа B зависит от температуры, а в случае электрохимических систем также от электродного потенциала.

Широко известен так называемый кинетический вывод изотермы Ленгмюра, в котором константа B вводится как отношение констант скоростей адсорбции и десорбции. Обе эти скорости при равновесии одинаковы, и поэтому

$$K_{ads} c (1 - \theta) = K_{des} \theta$$

и, следовательно,

$$K_{ads} c / K_{des} = \theta / (1 - \theta), \quad (2.28)$$

или

$$B = K_{ads} / K_{des}. \quad (2.29)$$

Уравнение Ленгмюра, однако, можно вывести термодинамическими и статистическими методами, не прибегая к кинетическим соображениям. При этом можно показать, что значение B определяется энергией адсорбции ΔG_{ads} :

$$B = B_0 \exp[-\Delta G_{ads} / (RT)]. \quad (2.30)$$

Отметим, что данное выражение выделяет именно температурную зависимость (зависимость от электродного потенциала будет рассмотрена ниже).

Очевидно, что в изотерме Ленгмюра значение B не зависит от заполнения θ . Обычно считают, что эта изотерма справедлива для локализованной адсорбции, т. е. в случае, когда частицы адсорбируются в фиксированных точках. Однако при адсорбции из раствора это

не столь существенно, поскольку такая адсорбция имеет замещающий характер: молекула растворенного вещества замещает на поверхности молекулу растворителя. При низких концентрациях изотерма Ленгмюра переходит в линейную *изотерму Генри*, а при высоких концентрациях имеем $\theta \rightarrow 1$.

Всякая изотерма адсорбции соответствует некоторому двумерному уравнению состояния $\Delta\gamma = f(T, \theta)$, которое является поверхностным аналогом обычного трехмерного уравнения состояния $P = f(T, V)$. Величина $\Delta\gamma$ представляет собой изменение поверхностной энергии при адсорбции. Это двумерное уравнение состояния выводится из адсорбционного уравнения Гиббса для данного компонента. Заменяя для простоты термодинамическую активность концентрацией, получаем

$$d\gamma = -\Gamma d\mu = -RT\Gamma d(\ln c), \quad (2.31)$$

что в сочетании с уравнением изотермы Ленгмюра дает

$$d\gamma = -RT\Gamma_0 d\{\ln[\theta/(1-\theta)]\}. \quad (2.32)$$

Здесь учтено, что $B = \text{const}$ и, следовательно, $d(\ln B) = 0$.

После интегрирования и введения обозначения $\gamma_0 = \gamma(\theta = 0)$ получаем

$$\gamma - \gamma_0 = \Delta\gamma = -RT\Gamma_\infty \ln(1 - \theta). \quad (2.33)$$

Этот результат получается путем замены переменных: $\theta/(1-\theta) = z$, или $\theta = z/(1+z)$, откуда $d\gamma = -RT\Gamma_\infty z/(1+z) dz/z = -RT\Gamma_\infty dz/(1+z)$, и тогда

$$\int d\gamma = -RT\Gamma_\infty \int dz/(1+z), \quad (2.34)$$

или окончательно

$$\gamma = \gamma_0 + RT\Gamma_\infty \ln(1+z) = \gamma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(1-\theta). \quad (2.35)$$

Полученное двумерное уравнение состояния для изотермы Ленгмюра описывает идеальный двумерный адсорбционный слой, поведение которого аналогично поведению идеального газа.

2.4.1.2. Изотерма Фрумкина

В трехмерном случае отклонение от идеальности учитывается уравнением Ван-дер-Ваальса, которое содержит два дополнительных параметра: a и b . Для N частиц в системе это уравнение принимает вид

$$(p + aN^2/V^2)(V - bN) = Nk_B T. \quad (2.36)$$

Коэффициент a учитывает взаимодействие между частицами. Статистический анализ показывает, что этот коэффициент можно

выразить как

$$a = 2\pi \int |u| r^2 dr, \quad (2.37)$$

где $u(r_{ik})$ есть энергия попарного взаимодействия, а интегрирование производится по всем парам частиц. Поэтому суммарная величина изменения потенциальной энергии системы (по сравнению с идеальным газом) пропорциональна произведению $N(N-1)$, что при большом N можно заменить на N^2 (такая замена является стандартной процедурой в статистической физике).

Таким же способом можно ввести поправку на взаимодействие в двумерном случае. Эта поправка также должна быть пропорциональна квадрату числа адсорбированных частиц. В терминах заполнения, таким образом, она принимает вид $a\theta^2$.

Именно это и было сделано в 1926 г. А. Н. Фрумкиным, который записал исправленное уравнение состояния в виде

$$\Delta\gamma = -RT\Gamma_\infty \ln(1 - \theta) + a\theta^2, \quad (2.38)$$

т. е. с учетом квадратичной зависимости, обусловленной наличием взаимодействующих пар.

Комбинируя это новое уравнение с уравнением Гиббса, нетрудно получить *изотерму адсорбции Фрумкина*:

$$Bc = [\theta/(1 - \theta)] \exp(-2a\theta). \quad (2.39)$$

Величина B , как и в случае изотермы Ленгмюра, является функцией температуры и потенциала. Как показали эксперименты, это, вообще говоря, относится и к величине a , которую называют *аттракционной постоянной*. Аттракционная постоянная может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от притяжения или отталкивания адсорбированных частиц.

Изотерма Фрумкина является одной из наиболее распространенных в электрохимии, в особенности при описании адсорбции поверхностно-активных органических молекул на электродах. Наиболее употребительна эта изотерма при $0,2 < \theta < 0,8$. При малых заполнениях она приближается к изотерме Ленгмюра и далее к изотерме Генри.

Фактически уравнение изотермы Фрумкина учитывает изменение энтальпии адсорбции в зависимости от заполнения, причем причина этого изменения, как следует из вывода уравнения, состоит в латеральном взаимодействии частиц в адсорбционном слое.

2.4.1.3. Изотерма Штерна

Изотерма Штерна обобщает уравнение изотермы Ленгмюра на случай заряженных частиц, не принимая во внимание латеральные и дипольные взаимодействия, но учитывая работу по переносу зарядов в электрическом поле от потенциала $\varphi = 0$ до φ . В этом случае энергия

адсорбции ΔG_{ads} может быть записана как

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_0 + z_s F \varphi. \quad (2.40)$$

Таким образом, адсорбционная константа B оказывается зависящей не только от температуры и специфической химической энергии адсорбции, но и от потенциала φ . В окончательном виде изотерма принимает вид

$$B_0 \exp[-\Delta G_0/(RT) + z_s F \varphi/(RT)] c = \theta/(1 - \theta), \quad (2.41)$$

или

$$Bc = \theta/(1 - \theta) \exp[-z_s F \varphi/(RT)]. \quad (2.42)$$

В этом виде уравнение является упрощенной формой более сложного выражения, которое Штерн получил для адсорбции двух веществ.

2.4.1.4. Адсорбция, емкость двойного слоя и межфазное натяжение

В изотерму адсорбции Гиббса не входят электрические заряды и электрический потенциал. Однако их влияние на адсорбцию можно учесть путем замены химического потенциала на электрохимический, или, что то же самое, учитывая работу $z_s F \varphi_i$ точно так же, как это было сделано при выводе уравнения Штерна:

$$d\gamma = -\Gamma d\mu - q d\varphi, \quad (2.43)$$

где $q = d\gamma/d\varphi$.

Это соотносит связь между поверхностной энергией и потенциалом с поверхностным зарядом и может быть выражено также через емкость двойного слоя C_{DL} :

$$d^2\gamma/d\varphi^2 = -dq/d\varphi = -C_{DL}. \quad (2.44)$$

Если считать C_{DL} постоянной величиной (что справедливо в случае аппроксимации Гельмгольца или вдали от ПНЗ), то интегрирование этого соотношения дает:

$$q = -C_{DL}(\varphi - \varphi_{PZC}), \quad (2.45)$$

$$\gamma = -C_{DL}(\varphi - \varphi_{PZC})^2/2 + \gamma_{PZC}, \quad (2.46)$$

или

$$\gamma_{PZC} - \gamma = C_{DL}(\varphi - \varphi_{PZC})^2/2. \quad (2.47)$$

Отсюда видно, что величина γ максимальна при ПНЗ, причем в случае $C_{DL} = \text{const}$ ее зависимость от потенциала описывается параболой (перевернутой). Экспериментальные данные согласуются с этим результатом, как видно из рис. 2.6, на котором изображены зависимости емкости и пограничного натяжения (на ртутном электроде) от потенциала в растворах NaF. Следует добавить, что в данном случае ПНЗ почти не зависит от концентрации электролита.

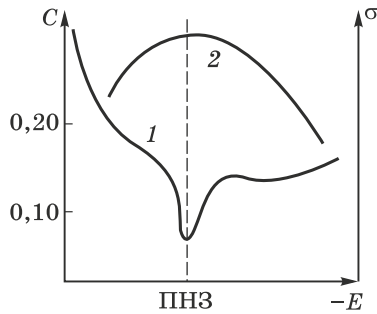


Рис. 2.6. Емкость C (1) и удельная поверхностная энергия σ (2), измеренные в растворах NaF

Это перестает быть справедливым, если имеет место адсорбция анионов. На рисунке 2.7 в качестве примера показаны результаты измерений емкости и пограничной энергии в растворах KBr. В данном случае не наблюдается четкого минимума емкости, и при потенциалах положительнее ПНЗ емкость возрастает до очень высоких значений — порядка 200 мкФ/см^2 . Поверхностное натяжение при этом изменяется примерно по параболическому закону, однако ПНЗ заметно смещается в отрицательном направлении при увеличении концентрации электролита.

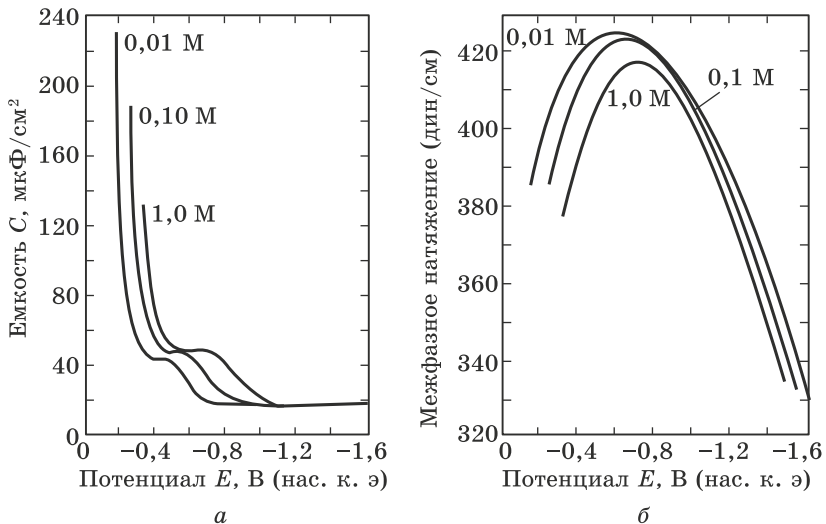


Рис. 2.7. Дифференциальная емкость (а) и пограничное натяжение (б) в водных растворах KBr в зависимости от электродного потенциала E (адаптировано, по книге Е. Gileadi «Interfacial Electrochemistry: An Experimental Approach». — Addison-Wesley, 1975)

Наконец, рис. 2.8 иллюстрирует случай адсорбции нейтральных молекул. Они адсорбируются за счет своей полярности либо под действием специфических взаимодействий химической природы. В интервале потенциалов, соответствующих адсорбции нейтральных молекул, емкость двойного слоя очень низка, так как в этой области поверхностный заряд почти неизменен. На границах области адсорбции, т. е. там, где имеет место десорбция, наблюдаются максимумы (пики) емкости. Это явление рассмотрено в п. 2.6.

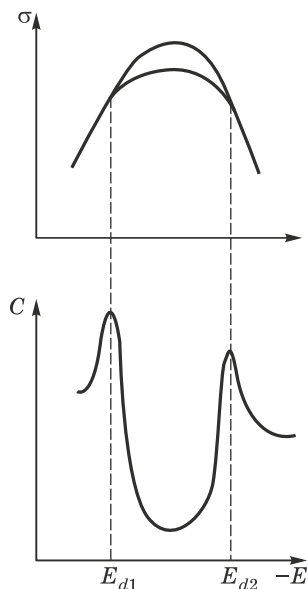


Рис. 2.8. Адсорбция нейтральных молекул: электрокапиллярная кривая (вверху) и емкость (внизу) в зависимости от потенциала; E_{d1} , E_{d2} — потенциалы десорбции

2.5. СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

Мы теперь возвращаемся к модели Гуи–Чапмена и рассмотрим адсорбцию более детально. Большая часть ионов при адсорбции может приближаться к поверхности не ближе внешней плоскости Гельмгольца (*ОНР*), однако имеются такие ионы, которые способны оказаться ближе. Это происходит за счет их частичной дегидратации или при условии, что кроме электростатических сил имеет место химическое взаимодействие частиц с электродом. В этих случаях говорят о *специфической адсорбции* и о специфически адсорбированном слое, который (в предположении точечных частиц) располагается на расстоянии x_i от поверхности электрода, причем $x_i < x_o$. Расстояние x_i определяет положение *внутренней плоскости Гельмгольца* (*IHP* — *inner Helmholtz plane*), откуда происходит индекс i (*inner*). Раз-

личные вещества, вообще говоря, могут иметь разные величины x_i , однако обычно вводят только одну *ИНР*. Такую расширенную модель двойного слоя предложил Д. Грэм.

В последующих главах мы рассмотрим процесс переноса заряда через поверхность. В момент переноса заряда электроактивные частицы находятся внутри плотного слоя, и обычно можно принять, что они локализованы либо на одной из плоскостей Гельмгольца, либо где-то между ними. Поэтому для электрохимической кинетики важно знать распределение потенциала в этой области.

Указанная система схематично показана на рис. 2.9. Заряд металлической обкладки q_m равен по модулю алгебраической сумме заряда q_1 на *ИНР* и заряда диффузного слоя q_2 , что обеспечивает электронейтральность всей системы в целом:

$$q_m + q_1 + q_2 = 0. \quad (2.48)$$

Величина q_1 определяется количеством специфически адсорбированных частиц Γ : $q_1 = z_s F \Gamma$, где z_s — заряд специфически адсорбированных ионов, а Γ — их поверхностная концентрация на *ИНР* (измеряемая в молях на единицу площади). В соответствии с изотермой Штерна, в которой φ_i есть потенциал внутренней плоскости Гельмгольца, имеет место уравнение

$$B_0 \exp[-\Delta G_0/(RT) + z_s F \varphi_i/(RT)] c = \Gamma/(\Gamma_\infty - \Gamma). \quad (2.49)$$

В этом уравнении Γ_∞ — предельная адсорбция, а потенциал φ_i равен сумме потенциала внешней плоскости Гельмгольца (*ОНР*) φ_0 , который найден ранее, и перепада потенциала между двумя плоскостями Гельмгольца. Этот перепад определяется зарядом q_m поверхности металла и зарядом q_1 плоскости *ИНР*, которые соответственно дают вклады $q_m(x_0 - x_i)/(\epsilon_0 \epsilon_1)$ и $q_1(x_0 - x_i)/(\epsilon_0 \epsilon_1)$. В сумме это дает для потенциала φ_i выражение

$$\varphi_i = \varphi_0 + [q_m(x_0 - x_i) + q_1(x_0 - x_i)]/(\epsilon_0 \epsilon_1). \quad (2.50)$$

Можно видеть, что величина специфической адсорбции частиц Γ зависит от *ИНР*, но этот потенциал в свою очередь связан с зарядом q_1 , который равен $z_s F \Gamma$.

Данный результат показывает, что вычисление распределения заряда и потенциала в ДС при специфической адсорбции не является простой задачей. Тем не менее и в этом случае на основе экспериментальных данных можно найти указанные распределения, причем для этого разработаны специальные экспериментальные

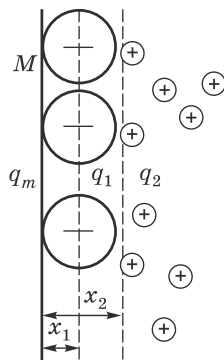


Рис. 2.9. Распределение заряда при специфической адсорбции

и расчетные методы [9]. Здесь мы можем отметить, что совместное решение уравнений (2.49) и (2.50) дает в неявном виде зависимость q_1 , а следовательно, и φ_i от объемной концентрации c специфически адсорбируемых частиц. Нахождение величины φ_0 рассматривалось в п. 2.3 при обсуждении модели Гуи–Чапмена.

Общий перепад потенциала между поверхностью металла и раствором составляет

$$\varphi_m = \varphi_0 + [q_m x_0 + q_1(x_0 - x_i)]/(\epsilon_0 \epsilon_1). \quad (2.51)$$

Соотношения, рассмотренные в пп. 2.2–2.5, дают распределение заряда и потенциала на плоскостях Гельмгольца и в диффузном слое и позволяют объяснить основные экспериментальные факты, относящиеся к специфической адсорбции. При этом параметры B_0 , x_i , x_0 и др. достаточно полно описывают систему и могут быть найдены на основе измерений емкости двойного слоя в широких диапазонах изменения потенциала и концентраций ионов (см. п. 2.8).

Необходимо отметить, что специфическая адсорбция ионов может существенно изменить распределение потенциала в двойном слое. Например, при потенциалах положительнее ПНЗ значение φ_0 положительно; однако при специфической адсорбции анионов их суммарный заряд может оказаться выше заряда металлической обкладки, и тогда, как видно из (2.48), это приведет к положительной электростатической адсорбции катионов. В результате диффузный слой будет содержать избыток катионов, что дает распределение потенциала, показанное на рис. 2.10. Явления такого рода объясняют смещение ПНЗ, показанное на рис. 2.7; в данном случае оно связано со специфической адсорбцией анионов бромидов.

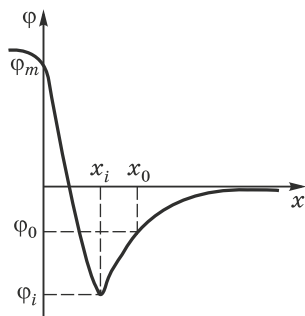


Рис. 2.10. Одно из возможных распределений потенциала при специфической адсорбции

Полная теория дает в явном виде выражение для указанного смещения ПНЗ. Для ионов с зарядом z и при их концентрации c получаем: $d\varphi_{PZC}/d(\ln c) = RT/(zF)$. На деле такое смещение нередко оказывается

более значительным, что связано с дискретным распределением зарядов на *ИНР*.

2.6. АДСОРБЦИЯ НЕЗАРЯЖЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Наряду с заряженными частицами, на структуру ДС оказывает влияние также присутствие нейтральных поверхностно-активных веществ (ПАВ), преимущественно органических. Такие вещества часто применяются в практических процессах электроосаждения. Не внося кардинальных изменений в картину распределения потенциала, адсорбция ПАВ влияет на положение плоскостей локализации зарядов и на величину диэлектрической проницаемости плотного слоя. Адсорбированные молекулы можно моделировать электрическими диполями, которые ориентированы в поле ДС; таким образом, они не вносят вклада в общий заряд, но перераспределяют его вблизи мест адсорбции. В то же время свободные участки остаются неизменными, что в целом приводит к модели *двух параллельных конденсаторов* для поверхности [6]. В данной модели один из конденсаторов представляет заряд, распределенный на свободных участках (заполненных молекулами растворителя), а второй — заряд, распределенный в областях, заполненных органическими молекулами. Общий заряд, таким образом, представляют как сумму зарядов двух областей:

$$q = q_{\theta=0}(1 - \theta) + q_{\theta=1}\theta. \quad (2.52)$$

Здесь $q_{\theta=0}$ — это заряд (на единицу площади) свободных зон, а $q_{\theta=1}$ — заряд заполненных зон, при этом θ — доля поверхности, заполненная органическими молекулами. Соответствующие емкости обозначим как C_0 и C' . Величина θ определяется изотермой адсорбции, которая в данном случае зависит от потенциала (или заряда) электрода. Как было указано в разд. 2.4, для описания адсорбции органических веществ лучше всего подходит изотерма Фрумкина

$$Bc = \theta(1 - \theta)^{-1} \exp(-2a\theta). \quad (2.53)$$

В большинстве случаев она действительно адекватно описывает опытные данные. В этой формуле величина B является функцией потенциала, в частности, это связано с необходимостью учета замены воды в ДС на органические молекулы. Когда емкость двойного слоя изменяется от C_0 до C' , электростатическая работа, необходимая для этой замены (на моль адсорбированных частиц) составляет

$$W = (C_0 - C')(\varphi - \varphi_{PZC})^2 / (2\Gamma_{\infty}). \quad (2.54)$$

При ПНЗ эта работа равна нулю, и поэтому B проходит при этом потенциале через максимум. Поскольку адсорбированные частицы могут иметь ненулевой дипольный момент, это может привести к смещению потенциала максимальной адсорбции в некоторую точку

$\varphi_{PZC} + \Delta\varphi$ (подобно тому, как поляризованный диэлектрик создает скачок потенциала на обкладках незаряженного конденсатора).

В результате получаем следующую зависимость:

$$B = B_0 \exp[-(C_0 - C')(\varphi - \varphi_{PZC} - \Delta\varphi)^2 / (2RT\Gamma_\infty)]. \quad (2.55)$$

Потенциалы нулевого заряда различных металлов различны, и поэтому одни и те же органические вещества адсорбируются на них в различных областях потенциала.

Форма изотерм адсорбции несколько изменяется с потенциалом; этот эффект обычно учитывается введением линейной зависимости параметра a в формуле (2.54) от потенциала.

Итак, измеряя емкость ДС как функцию электродного потенциала и концентрации органических веществ, можно определить все параметры, описывающие их адсорбцию. При выполнении таких измерений обнаруживается интересное явление, состоящее в появлении максимумов емкости на границах области адсорбции (см. рис. 2.8) и связанное с резким спадом заполнения на этих границах.

Действительно, для поверхности, частично покрытой адсорбатом, заряд равен $q(\varphi, \theta)$, а дифференциальная емкость, следовательно, равна

$$C = dq/d\varphi = (dq/d\varphi)_\theta + (dq/d\theta)_\varphi (d\theta/d\varphi). \quad (2.56)$$

Первое слагаемое (обычная емкость), как следует из (2.52), равно

$$(dq/d\varphi)_\theta = (dq_{\theta=0}/d\varphi)(1 - \theta) + (dq_{\theta=1}/d\varphi)\theta = C_0(1 - \theta) + C'\theta. \quad (2.57)$$

Второе слагаемое (дополнительная емкость), как следует из (2.52), есть

$$(q_{\theta=1} - q_{\theta=0}) d\theta/d\varphi, \quad (2.58)$$

что позволяет переписать (2.56) в виде

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta + (q_{\theta=1} - q_{\theta=0}) d\theta/d\varphi. \quad (2.59)$$

Полученное выражение отличается от простой модели двух параллельных конденсаторов третьим слагаемым, которое всегда положительно (так как его сомножители имеют одинаковые знаки). Это слагаемое становится существенным на границах области адсорбции благодаря значительной величине $d\theta/d\varphi$, что и объясняет природу максимумов на рис. 2.8.

В заключение подчеркнем, что все обсуждение в данном разделе касается не только инертных частиц, которые просто блокируют поверхность, но также и электроактивных частиц, от поверхностной

концентрации которых зависит скорость заданного электродного процесса.

2.7. ДВОЙНОЙ СЛОЙ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

До сих пор поверхность предполагалась макроскопически однородной. Это действительно так в случае жидкого или монокристаллического электрода (с одной рабочей гранью); на поликристаллическом электроде, однако, разные грани, из которых состоит рабочая поверхность, имеют разные свойства, и при одном и том же потенциале заряды и емкости этих граней различны. Это особенно важно для плотного слоя. Диффузный слой можно рассматривать как общий для всей поверхности, если зерна достаточно малы, но если они по размерам больше дебаевской длины, то и диффузный слой у каждой выходящей на поверхность электрода грани свой.

В литературе имелись попытки описать поликристаллическую поверхность как однородную, хотя и имеющую некоторую известную шероховатость k_r (см. п. 1.4). В данном случае шероховатость, определенная таким способом, отражает не истинную геометрическую шероховатость, а скорее кристаллографические особенности реальной поверхности, например существование разных граней, дислокаций и других дефектов, ответственных за неоднородность поверхности.

При переходе от жидкой к твердой поверхности одного и того же металла двойной слой изменяется незначительно; это было установлено путем измерений свойств ДС на галлиевом электроде при температурах немного выше и немного ниже его точки плавления (около 30 °C). Большая часть исследований ДС на твердой поверхности требует работы с хорошо определенными структурами, например бездислокационными гранями монокристаллов, гранями с определенной плотностью и высотой ступеней. Противоположный случай, однако, также представляет интерес: очень ценную информацию можно получить, изучая максимально дефектную жидкоподобную поверхность. Ее можно получить путем среза или полировки. Поверхностная структура после срезания упорядочивается (релаксирует) очень быстро, поэтому измерения емкости двойного слоя следует выполнять за очень короткое время. Разработанный для таких исследований цилиндрический электрод «со срезом» [10] является очень полезным электрохимическим инструментом. Срезание тонкого слоя металла осуществляется непосредственно в растворе (при приложенном потенциале), причем измерения можно выполнять в любой момент после обновления поверхности.

При достаточно высоких отрицательных потенциалах величина C_{DL} довольно слабо зависит не только от агрегатного состояния поверхности (твердой или жидкой), но и от материала металлической обкладки; в этих условиях коэффициент шероховатости можно опреде-

лить, сопоставляя измеренные значения емкости на твердом электроде и на амальгамном или ртутном электродах. Эти измерения необходимо выполнять при отсутствии адсорбции поверхностно-активных веществ, сильно зависящей от природы металла.

В общем случае, адсорбция на электродах из разных металлов существенно различна; это, как уже отмечалось, отчасти связано с различием ПНЗ, что может сместить область адсорбции в пределах одного вольта. Кроме того, имеет место различие во взаимодействии поверхности металлов с водой, в результате чего область адсорбции оказывается более узкой или широкой. Наконец, энергия адсорбции, выражаемая параметром B_0 , определяется электронной структурой как металла, так и адсорбата; было установлено, что максимальной величиной B_0 обладают вещества, имеющие определенные потенциалы ионизации I , индивидуальные для каждого металла (*резонансные потенциалы* [11]). Это положение основывается главным образом на статистической обработке экспериментальных данных и не имеет строгого теоретического обоснования.

Наиболее типичные значения I для эффективных адсорбентов попадают в диапазон 7,7–7,9, что характерно для Cd, Sn, Bi, Pb и Cr. Приблизительные величины, найденный для меди, ртути, серебра и цинка, составляют соответственно 7,2; 8,8; 9,0 и 9,4 эВ; эти величины близки к ионизационным потенциалам соответствующих металлов, но не равны им. Окисленные области поверхности имеют различные резонансные потенциалы. К сожалению, аналогичной информации для других металлов в литературе нет. Тем не менее представленные данные позволяют обоснованно подходить к выбору веществ, которые могут сильно адсорбироваться на различных электродах.

При сравнении *плотных частей* двойного слоя на различных металлах можно рекомендовать разделение соответствующих емкостей на две последовательные составляющие, одна из которых C_m зависит от металла, а вторая C_s — от растворителя [12], как это делается для двух последовательно соединенных конденсаторов (поскольку соответствующие скачки потенциалов аддитивны):

$$C_1^{-1} = C_m^{-1} + C_s^{-1}. \quad (2.60)$$

В этой формуле C_m не зависит ни от электрического заряда q_m , ни от свойств раствора, но, как показывает эксперимент, зависит от природы металла в соответствии с выражением

$$C_{m2}^{-1} = C_{m1}^{-1} + \text{const}, \quad (2.61)$$

где величина константы зависит от металла m_2 , а металл m_1 (например, ртуть) принимается за эталон.

В то же время C_s зависит еще и от заряда q :

$$C_s^{-1}(m_2) = C_s^{-1}(m_1) + f(q). \quad (2.62)$$

В первом приближении $f(q) = K(q - q_1)$; при этом K зависит от гидрофильности металла, а заряд q_1 соответствует условию $f(q) = 0$, т. е. потенциалу, при котором диполи растворителя ориентированы одинаково на всех металлах.

Такой анализ не имеет строгих теоретических обоснований, но позволяет сопоставлять данные о поведении поверхностно-активных соединений на поверхности различных металлов, что является очень важной задачей при электроосаждении металлов.

2.8. НЕКОТОРЫЕ РАСЧЕТЫ ПАРАМЕТРОВ ДВОЙНОГО СЛОЯ

По экспериментальным измерениям C_{DL} в определенном диапазоне потенциалов можно путем интегрирования этой зависимости найти заряд электрода q :

$$q(\varphi) = \int C_{DL} d\varphi. \quad (2.63)$$

Если измерения выполнены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ), т. е. в шкале E , то, аналогично,

$$q(E) = \int C_{DL} dE. \quad (2.64)$$

Это аналог выражения (2.45) для случая, когда C_{DL} не является константой. Интегрирование выполняется от ПНЗ до заданной величины потенциала и дает заряд поверхности как функцию потенциала. Иногда более удобно интегрировать в обратном направлении от некоторого достаточно отрицательного потенциала (при котором адсорбция уже не имеет места); в этом случае необходимо определить константу интегрирования.

Удельная поверхностная энергия γ является важной для электрокристаллизации величиной, так как от нее в первую очередь зависят процессы зародышеобразования (нуклеации). Как показано в п. 2.4, эта величина связана с электродными потенциалом и зарядом соотношением $q = d\gamma/d\varphi$; в заданной шкале потенциалов E получаем:

$$d\gamma/dE = -q \quad (2.65)$$

(при постоянных активностях компонентов). Это *электрокапиллярное уравнение* Липпмана.

Следовательно, поверхностную энергию можно найти двукратным интегрированием:

$$\gamma = \gamma_0 - \iint C_{DL} dE^2. \quad (2.66)$$

Константа γ_0 соответствует ПНЗ. При этом потенциале удельная поверхностная энергия максимальна, как это видно и из уравнения (2.47). Ориентировочные величины γ для некоторых металлов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Удельные поверхностные энергии металлов [Дж/м²]

Ag	Al	Au	Bi	Co	Cu	Fe	Hg	Mg	Ni	Pb	Pt	W	Zn
1,0	0,95	1,3	0,42	2,0	1,5	2,0	0,51	0,60	2,0	0,51	2,0	2,8	0,97

Следует заметить, что уравнение (2.65) не является вполне общим. Прежде всего, его следует дополнить вкладом, связанным с адсорбцией компонентов электролита, в соответствии с уравнением (2.43):

$$d\gamma = -qdE - \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.67)$$

где Γ_i — адсорбция (поверхностный избыток) компонента i , а μ_i — его химический потенциал. Такое изменение поверхностной энергии при специфической адсорбции довольно велико, особенно если возникает ковалентная связь адсорбированных частиц с поверхностью.

В случае твердого электрода обратимая работа образования поверхности σ не совпадает с полной поверхностной энергией γ ; они связаны соотношением

$$\gamma = \sigma + d\sigma/d(\ln S), \quad (2.68)$$

где второе слагаемое отражает работу разрыва связей при изменении поверхности электрода S ; эта величина минимизируется при очень медленной пластической деформации. С учетом этой дополнительной работы уравнение (2.65) принимает вид

$$d\gamma/dE = -q - dq/d(\ln S). \quad (2.69)$$

На основе этого уравнения можно дополнительно определить характеристики плотного слоя. Уравнения (2.17), (2.18) позволяют вычислить емкость диффузного слоя C_2 при любом заданном сочетании величин концентрации, заряда и потенциала; значение C находят экспериментально, и тогда с использованием уравнения (2.20) можно найти емкость плотного слоя C_1 в тех же условиях, откуда следует соотношение $\varepsilon_1/d \sim C_1/\varepsilon_0$.

Зависимость $1/C$ от $1/C_2$, построенная для растворов различной концентрации при постоянном заряде, представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом, равным единице (рис. 2.11), и отсекающую на оси ординат отрезок, равный $1/C_2$, соответствующий данному заряду. Эта величина не зависит от концентрации, а только от заряда электрода. Этим приемом (Р. Парсонс и Ф. Цобель [13]) часто пользуются для нахождения фактора шероховатости k_r ; в случае шероховатой поверхности наклон указанной зависимости равен некоторой величине k_r , а не единице.

Получив данные о суммарных зарядах, можно найти отдельные вклады анионов и катионов в заряд диффузного слоя. Схематический вид зависимости этих зарядов от электродного потенциала показан на рис. 2.12. Далее, по данным для электролитов, содержащих и не

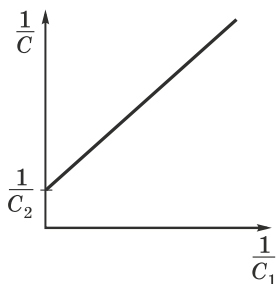


Рис. 2.11. График Парсонса-Цобеля: зависимость $1/C$ от $1/C_1$

содержащих поверхностно-активные и специфически адсорбирующиеся частицы, вычисляют изменения C , q и σ , вносимые присутствием адсорбата.

Например, можно проверить адекватность рассмотренной ранее модели ДС с помощью следующего приема [14]. Разностная величина $C_{DL}^{-1}(q, c_1) - C_{DL}^{-1}(q, c_2)$, найденная по экспериментальным данным для двух разных концентраций (но при одном и том же заряде q), должна быть равна разности $C_2^{-1}(q, c_1) - C_2^{-1}(q, c_2)$ между емкостями диффузных частей ДС. Это следует из уравнения (2.6), если принять во внимание, что емкость плотного слоя зависит только от q и не зависит от концентрации. Разность емкостей диффузного слоя легко вычисляется по формуле (2.18) для любого сочетания c и q . Близкое совпадение экспериментально найденных разностей говорит об адекватности всей модели.

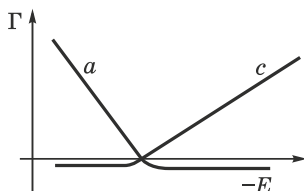


Рис. 2.12. Зависимости поверхностных избытков катионов (c) и анионов (a) от электродного потенциала

Приведем в заключение еще одно важное термодинамическое соотношение, которое часто используют для нахождения величины адсорбции; оно следует из выражения для химического потенциала идеального раствора $d\mu = RT \ln c$:

$$\Gamma = -(1/RT)(\partial \gamma / \partial \ln c)_E. \quad (2.70)$$

Методики вычисления компонентов заряда и скачков потенциала в двойном слое разработаны довольно подробно; они позволяют найти, исходя из экспериментальных данных, набор параметров,

соответствующих изложенным моделям, и проверить их адекватность. Подробности этих методов можно найти, например, в [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. — М.: Мир, 1967.
2. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications. Ed. by E. Barsoukov and J. R. Macdonald. — J. Wiley & Sons, 2005.
3. Воротынцев М. А., Корнышев А. А. Электростатика сред с пространственной дисперсией. — М.: Наука, 1993.
4. Kornyshev A. A., Vorotyntsev M. A. *Canad. J. Chem.* **59**, № 13, 2031 (1981).
5. Grahame D. C. *Chem. Revs.* **41**, 441–501 (1947).
6. Frumkin A. N. *Adv. In Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. — New York: Interscience. **1**, 94 (1964).
7. Stern O. *Zeitschrift fur Elektrochemie* **30**, 508 (1924).
8. Муллер В. М. *Коллоидный журнал* **9**, № 5 (1976).
9. Adsorption of Molecules at Metal Electrodes. Ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker. — New York, 1999.
10. Бек Р. Ю., Лаврова Т. А. *Известия СО АН СССР. Сер. хим.* № 14, 1429 (1971).
11. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. — Харьков: Изд. ХГУ, 1989.
12. Badiali S., Amokrane J. P. *Journ. Electroanalytical Chem.* **266**, 21 (1989).
13. Parsons R., Zobel F. G. R. *Journ. Electroanalyt. Chem.* **9**, № 5, 333 (1965).
14. Воротынцев М. А. Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 21. — М.: ВИНТИ, 1984.
15. Lyklema J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. — Academic Press, 1995.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

3.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Термодинамические условия равновесия изолированной двухфазной системы включают равенство *химических потенциалов* в обеих фазах. Общепринятое определение (дефиниция) химического потенциала компонента i макросистемы:

$$\mu_i = \partial G / \partial N_i, \quad (3.1)$$

где N — количество частиц в молях, G — энергия Гиббса, а производная берется при постоянных значениях температуры T , давления p , а также концентраций других компонентов. Согласно этому определению, μ_i есть парциальная молярная энергия Гиббса. Практически μ_i это изменение энергии Гиббса при добавлении моля данного компонента к большому количеству всей смеси, так что концентрация остальных компонентов остается неизменной. Обычно принимают, что μ_i связана с термодинамической активностью a_i компонента i как

$$\mu_i = \mu_{i(0)} + RT \ln a_i, \quad (3.2)$$

причем μ_i сохраняет свое значение только в отсутствие электрического поля. В случае заряженных частиц, как это обычно имеет место в электрохимии, вводится более удобная величина, а именно *электрохимический потенциал* $\bar{\mu}_i$, который определяется как

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi. \quad (3.3)$$

Второе слагаемое справа представляет собой работу против потенциала φ при перенесении заряженной частицы из бесконечности внутрь раствора (*гальвани-потенциал*).

Когда обе фазы (а именно металлический электрод и раствор) находятся в термодинамическом равновесии, их электрохимические потенциалы равны:

$$\mu_1 + zF\varphi_1 = \mu_2 + zF\varphi_2. \quad (3.4)$$

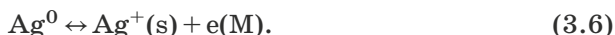
Можно сказать и наоборот, что термодинамическое равновесие достигается при равенстве электрохимических потенциалов. Это означает, что

$$zF\Delta\varphi_1^2 = \mu_2 - \mu_1, \quad (3.5)$$

где μ_i — химические потенциалы двух фаз. Символ $\Delta\varphi_1^2$ обозначает скачок потенциала $\varphi_1 - \varphi_2$ между двумя фазами, называемый также разностью гальвани-потенциалов. В общем случае эта разность потенциалов определяется разностью химических потенциалов ионов и/или электронов в металле и электролите; действительно, термодинамическое равновесие имеет место как для электронов, так и для ионов.

3.2. РАВНОВЕСИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ–ЭЛЕКТРОЛИТ

Рассмотрим равновесие некоторой конкретной электрохимической реакции на границе электрод–раствор, например,



Символ $\text{e}(\text{M})$ обозначает электрон в металле, а символ s — раствор. Для данного процесса можно написать следующее условие равновесия:

$$\bar{\mu}(\text{Ag}, \text{M}) = \bar{\mu}(\text{Ag}^+, \text{s}) + \bar{\mu}(\text{e}, \text{M}). \quad (3.7)$$

Поскольку кристаллическая решетка металла нейтральна, то можно написать $\bar{\mu}(\text{Ag}, \text{M}) = \mu(\text{Ag}, \text{M})$; после подстановки значений этих величин уравнение (3.7) записывается так:

$$\begin{aligned} \mu_{(0)}(\text{Ag}, \text{M}) + RT \ln a(\text{Ag}, \text{M}) = \mu_{(0)}(\text{Ag}^+, \text{s}) + RT \ln a(\text{Ag}^+, \text{s}) + \\ + F\varphi(\text{s}) + \mu_{(0)}(\text{e}, \text{M}) + RT \ln a(\text{e}, \text{M}) - F\varphi(\text{M}). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Учитывая, что величины активностей чистой металлической фазы и электронов в металле постоянны, можно так определить стандартные состояния, чтобы пренебречь соответствующими слагаемыми. Тогда после простых преобразований получается следующее выражение для разности гальвани-потенциалов:

$$\begin{aligned} \varphi(\text{M}) - \varphi(\text{s}) = \Delta\varphi_{\text{M}}^{\text{s}} = F^{-1} [\mu_{(0)}(\text{Ag}^+, \text{s}) + \mu_{(0)}(\text{e}, \text{M}) - \mu_{(0)}(\text{Ag}, \text{M})] + \\ + (RT/F) \ln a(\text{Ag}^+, \text{s}) = \Delta\varphi_0 + (RT/F) \ln a(\text{Ag}^+, \text{s}). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Следует отметить, что сделанные выводы относятся только к чистым металлическим электродам; в случае сплавов активности атомов металлов в электродах перестают быть постоянными. Эта ситуация подробнее рассмотрена в гл. 10.

3.3. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Гальвани-потенциал между жидкой и твердой фазами невозможно измерить экспериментально. Действительно, при выполнении такого измерения необходимо поместить в жидкость еще один электрод, в результате чего появляется еще одна межфазная граница. Поэтому принято измерять потенциал твердого электрода по отношению к другому электроду со строго определенным гальвани-потенциалом по отношению к раствору. Результатом такого измерения является ЭДС

электрохимической ячейки, составленной из изучаемого электрода и второго электрода, применяемого для сравнения (рис. 3.1). При использовании этого метода раствор выпадает из системы измерений, так как реально выполняется измерение разности потенциалов между двумя металлами.

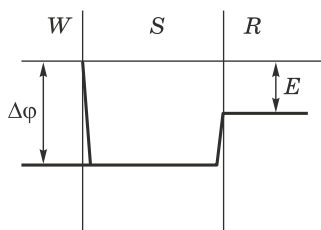


Рис. 3.1. Измерение ЭДС ячейки, образуемой рабочим электродом и электродом сравнения: W — рабочий электрод, S — раствор, R — электрод сравнения

Второй электрод носит название *электрода сравнения*. В этом качестве применяют различные типы электродов; важнейшими свойствами хорошего электрода сравнения являются стабильность во времени и высокая воспроизводимость потенциала. Как указано выше, на практике чаще всего используются каломельный и хлорид-серебряный электроды. В качестве стандартного электрода сравнения выбран *стандартный водородный электрод* (СВЭ), так как он обладает высокой точностью и стабильностью. Этот электрод состоит из платинированной платины, погруженной в раствор кислоты, имеющий активность водородных ионов, равную единице: $a(\text{H}^+) = 1$; при этом раствор контактирует с газообразным водородом при атмосферном давлении. Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах.

Это позволяет сформулировать следующее определение электродного потенциала: *электродный потенциал E есть ЭДС электрохимической ячейки, состоящей из СВЭ и измеряемого электрода, на котором происходит окислительно-восстановительный процесс.*

В соответствии с таким определением уравнение (3.2) можно переписать в виде

$$E_{eq} = E_0 + (RT/F) \ln a(\text{Ag}^+, s), \quad (3.10)$$

где E_{eq} — равновесное значение потенциала при активности ионов серебра a , E_0 — равновесный потенциал при $a = 1$, называемый также *стандартным электродным потенциалом*.

В случае ионов металла M^{z+} с зарядом $+z$ уравнение (3.10) принимает вид

$$E_{eq} = E_0 + [RT/(zF)] \ln a_{\text{M}^{z+}}. \quad (3.11)$$

Это хорошо известное выражение называется *уравнением Нернста*; оно играет очень важную роль в электрохимии вообще и при электроосаждении в частности. В случае электрохимического процесса $O + ze \leftrightarrow R$, где O окисленная форма, а R — восстановленная, имеем

$$E_{eq} = E_0 + [RT/(zF)] \ln(a_O/a_R). \quad (3.12)$$

В наиболее общей форме это уравнение дано для реакции (1.14) в виде (1.15). При комнатной температуре коэффициент RT/F равен 0,0257 В, и тогда уравнение (3.12) можно переписать как

$$E_{eq} = E_0 + (0,059/z) \lg(a_O/a_R), \quad (3.13)$$

где $0,059 = 0,0257 \ln 10$.

3.4. ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Контроль электродного потенциала необходим не только при равновесии, но и в различных условиях, при которых происходят электрохимические реакции. В гл. 1 (п. 1.6) было указано, что для осаждения металла с ненулевой скоростью требуется смещение потенциала в отрицательном направлении от равновесной величины, в то время как для растворения необходим сдвиг потенциала в положительную сторону. Следовательно, для контроля и управления процессом необходим контроль электродного потенциала при прохождении тока.

В отсутствие тока потенциал можно легко определить с помощью высокоомного вольтметра, измерив ЭДС ячейки, состоящей из изучаемого электрода и электрода сравнения. Для получения нужной величины потенциала достаточно прибавить к измеренной величине ЭДС значение потенциала электрода сравнения относительно СВЭ. Однако при прохождении тока двухэлектродная ячейка, как правило, не достаточна.

В этом случае, наряду с рабочим электродом и электродом сравнения, необходим третий (вспомогательный) электрод, с помощью которого на ячейку накладывается ток от внешнего источника. Если рабочий (исследуемый) электрод является катодом, то вспомогательный — является анодом, и наоборот. Такая трехэлектродная схема является стандартной при электрохимических измерениях.

При измерениях ток проходит только через рабочий и вспомогательный электроды, а через электрод сравнения не проходит, поэтому его потенциал остается неизменным.

Электрод сравнения обычно помещают в отдельную часть ячейки, соединенную солевым мостиком (рис. 3.2) с рабочей частью. Мостик, заполненный раствором, заканчивается тонким капилляром (*капилляр Луггина*), кончик которого подходит близко к рабочему электроду. Такая конфигурация позволяет минимизировать ту часть омического падения напряжения в растворе, которая входит в измеряемую разность потенциалов и приводит к соответствующей

погрешности (рис. 3.3). Ее часто называют омической погрешностью ($\Delta E_{\text{Ом}}$), но это не совсем точно, так как вблизи электрода закон Ома не всегда соблюдается.

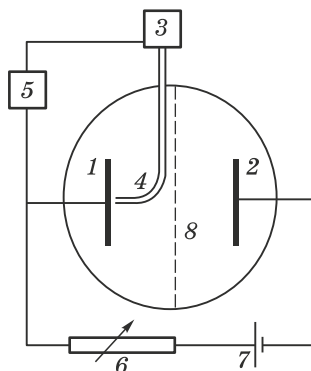


Рис. 3.2. Измерение ЭДС ячейки с помощью солевого мостика и капилляра Лuggина: 1 — рабочий электрод, 2 — вспомогательный электрод, 3 — электрод сравнения, 4 — капилляр Лuggина, 5 — высокоомный вольтметр, 6 — резистор для регулировки тока, 7 — внешний источник тока, 8 — ионно-селективная мембрана

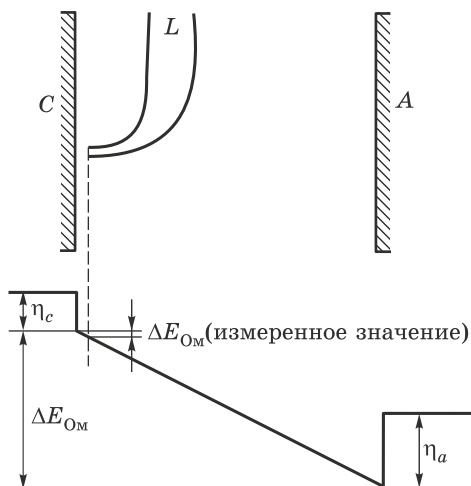


Рис. 3.3. Минимизация омического падения напряжения, включаемого в измеряемую величину ЭДС, с помощью капилляра Лuggина: C — катод, L — капилляр, A — анод, η_c и η_a — катодное и анодное перенапряжения

Чтобы избежать экранирования поверхности капилляром Лuggина, его кончику придают специальную форму и помещают к электроду не ближе чем на величину диаметра капилляра. При измерениях в отсутствие тока капилляр, разумеется, не требуется.

3.5. ТЕОРИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

Скорость и механизм электродных процессов представляют собой наиболее важную область электрохимической кинетики. Соответствующая теория основывается на трех фундаментальных основах: 1) теория абсолютных скоростей реакций, 2) строение двойного слоя, 3) соотношение между стандартной свободной энергией и энергией активации реакции, называемое также правилом Бренстеда–Поляни.

В химической кинетике скорость реакции первого порядка $A \leftrightarrow B$ дается соотношением

$$v = k_A c_A - k_B c_B, \quad (3.14)$$

где k_{AB} — константы скорости реакции, c_{AB} — концентрации. В частности, вдали от равновесия, когда $c_B = 0$, $v = k_A c_A \equiv k c$.

Выражение для константы скорости k [с^{-1}] можно найти, рассматривая переход $A \rightarrow B$ с образованием активированного комплекса A^* , из которого равновероятен переход системы как в сторону A , так и в сторону B . Если ΔG^\ddagger это свободная энергия активированного комплекса по отношению к A , или энергия активации, то k зависит от ΔG^\ddagger как

$$k = \alpha RT / (N_A h) \exp[-\Delta G^\ddagger / (RT)]. \quad (3.15)$$

Экспоненциальный множитель представляет собой вероятность того, что реагент преодолет энергетический барьер ΔG^\ddagger , необходимый для превращения в продукт реакции, или, что то же самое, равен доле частиц в системе, имеющих энергию не ниже ΔG^\ddagger . Предэкспоненциальный множитель может быть найден из теории переходного состояния и представляет собой частоту попыток перехода через потенциальный барьер, причем параметр α учитывает возможность обратного перехода в A , а RT/N_A есть частотный фактор для распада активированного комплекса (при умеренных температурах этот фактор имеет порядок 10^{-3} с^{-1}), h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро.

Для электрохимической реакции $O + ne^- \rightarrow R$ (в частности, для процесса электроосаждения $M^{z+} + ze^- \rightarrow M_{\text{мет}}$) нашей целью является получение выражения, связывающего плотность тока i с концентрацией реагента: $i = nFkc_0$. Особенностью электрохимических реакций является участие в них электронов, в связи с чем величина ΔG^\ddagger требует дополнительного анализа. С этой целью принято использовать так называемые потенциальные диаграммы (рис. 3.4), показывающие зависимость свободной энергии системы от обобщенной координаты реакции.

Рассмотрим в качестве примера процесс электроосаждения цинка $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn(M)$. При равновесном потенциале осаждение и растворение происходят с одинаковыми скоростями. В стандартных условиях это равновесие достигается при потенциале $E_0 = E_{eq}(Zn/Zn^{2+}) = -0,76 \text{ В}$.

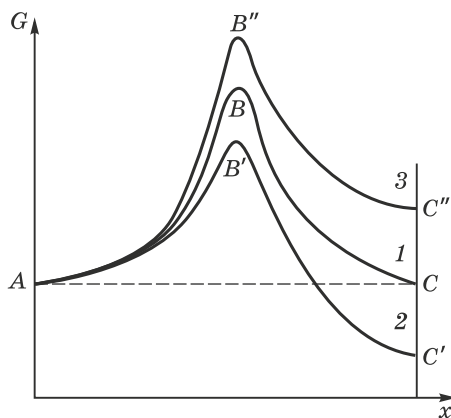


Рис. 3.4. Потенциальная диаграмма для простого одноэлектронного электрохимического перехода

По вертикальной оси диаграммы откладывается энергия Гиббса G как функция координаты реакции x . Кривая 1 описывает изменение энергии системы в равновесии. Два минимума слева (G_A) и справа (G_C) соответствуют начальному и конечному условиям, т. е. ионам Zn^{2+} в растворе плюс электроны в металле (слева) и цинк в металлической фазе (справа). При равновесии $G_A = G_C$ (кривая 1), т. е. разница этих энергий $\Delta G = 0$. Максимальное значение энергии G^\ddagger (точка B) это энергия активированного комплекса.

Потенциальный барьер (разница между G^\ddagger и G_A) — это и есть энергия активации ΔG^\ddagger . В случае электрохимических реакций G^\ddagger соответствует особой конфигурации, когда диполи растворителя определенным образом ориентированы в окрестности реагирующих частиц; происходящие во времени флуктуации (вследствие теплового движения) приводят к реорганизации растворителя.

Рассмотрим теперь, как меняется энергетическое состояние системы при поляризации электрода внешним источником тока. Если будет навязан потенциал несколько отрицательнее чем $-0,76$ В, то равновесие нарушится. Реакция будет происходить в прямом направлении, с образованием металлического цинка. Кривая 2, отличающаяся от кривой 1 добавлением энергии (линейного электронного терма) из-за смещения потенциала, поясняет детали этого процесса. Частицы Zn^{2+} на пути процесса $A - B' - C'$ преодолевают энергетический барьер высотой $B' - A$, после чего система «спускается» в точку C' (т. е., осаждается металлический Zn). На этот раз энергия, соответствующая этой последней точке, ниже по сравнению с состоянием A , в результате чего реакция идет с некоторой конечной (ненулевой) скоростью. Высота барьера также снижается от точки B до точки B' ; это снижение, однако, меньше по сравнению со снижением от точки C до C' . Отсюда

легко видеть, что отношение изменения высоты барьера ΔG^\ddagger к изменению величины ΔG меньше единицы. Это отношение называется *коэффициентом переноса* α . Иногда эту величину называют также *параметром асимметрии* или *коэффициентом симметрии*, так как α зависит от вида потенциальной кривой. Для симметричной кривой $\alpha = 0,5$.

При потенциалах положительнее E_{eq} реакция идет в обратном направлении; это иллюстрируется ходом кривой 3. В этом случае точка C'' находится выше C , и, соответственно, металл электрохимически растворяется. Коэффициент переноса для этого обратного процесса, как легко видеть, равен $(1 - \alpha)$.

При рассмотрении диаграмм такого типа необходимо строго определять, какая конкретно величина откладывается по оси энергий: это может быть энергия Гиббса, энтальпия или внутренняя энергия. Если, например, откладывается энтальпия, то уровни энергии A и C при равновесии не равны, а различаются на величину энтропийного вклада $Q = T\Delta S$, связанную с тепловым эффектом электродного процесса. Энергия активации также изменяется на величину αQ .

Приведенный анализ качественно показывает, что изменение энергии активации процесса составляет лишь долю α от общего изменения энергии реакции $\Delta G = nF\Delta\varphi$. Это утверждение известно как *правило Бренстеда–Поляни*. Первоначально оно было получено для органических реакций, а позднее (1932) распространено А. Н. Фрумкиным на электрохимические процессы.

Рассмотрим теперь эти представления в более подробном и общем виде.

Свободная энергия начального состояния A (окисленная форма O в электролите и n электронов внутри электрода) равна

$$G_A = \bar{\mu}_O + n\bar{\mu}_e = \mu_O - nF\varphi^* + n\mu_e, \quad (3.16)$$

где μ_O — химический потенциал частиц O , μ_e — химический потенциал электрона в металле и φ^* — перепад потенциала между электродом (предположительно плоским) и параллельной ему плоскостью локализации частиц O . Эта последняя плоскость соответствует конфигурации начальной системы, непосредственно предшествующей переносу заряда. Перенос заряда приводит к получению одного моля металла, свободная энергия которого $G_C = \mu_{met}$, и тогда при электрохимическом равновесии (т. е. $G_A = G_C$, или $\Delta G = 0$) получаем уравнение

$$\mu_O - nF\varphi^* + n\mu_e = \mu_{met}. \quad (3.17)$$

Данное уравнение показывает, что равновесие можно нарушить путем изменения потенциала φ^* ; такому изменению $\Delta\varphi^*$ соответствует изменение свободной энергии $\Delta G = nF\Delta\varphi^*$.

В результате этого энергия активации ΔG^\ddagger изменяется на долю α от этой величины, т. е.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \alpha \Delta G = \Delta G_0^\ddagger + \alpha n F \Delta \varphi^*, \quad (3.18)$$

где ΔG_0^\ddagger — стандартная величина энергии активации.

Подстановка этого выражения в (3.15) дает

$$k = K_0 \exp[-\alpha n F \Delta \varphi^* / (RT)], \quad (3.19)$$

где в K_0 включены все множители, не зависящие от потенциала. Последнее уравнение описывает единичный (элементарный) процесс; чтобы перевести эту величину константы скорости в плотность тока, необходимо умножить ее на концентрацию электроактивных частиц в окисленной форме c_0 :

$$i_c = K_0 c_0 \exp[-\alpha n F \Delta \varphi^* / (RT)]. \quad (3.20)$$

Данное приближение игнорирует атомную структуру поверхности. Действительно, здесь предполагается, что вся поверхность однородна, а активные центры равномерно распределены. При рассмотрении вопросов кристаллизации будет необходимо принять во внимание расположение активных центров на поверхности.

Потенциал $\Delta \varphi^*$ в том виде, как он использован в данном контексте, также требует расшифровки. В общем случае он отличен от разности гальвани-потенциалов между поверхностью и глубиной раствора. Как было показано в предыдущей главе, перенос заряда имеет место из точки, находящейся между плоскостями Гельмгольца, и ее локальный потенциал отличается от потенциала в глубине электролита на величину ψ' . В концентрированных растворах $\psi' \rightarrow 0$, что позволяет непосредственно переходить к шкале потенциалов E (так как в этом случае $\Delta \varphi^* = E + \text{const}$), и тогда

$$i_c = K_0 c_0 \exp[-\alpha n F E / (RT)]. \quad (3.21)$$

Если $\psi' \neq 0$ (что более характерно для разбавленных растворов, присутствия поверхностно-активных добавок, а также для электро-восстановления анионов), необходимо сделать два уточнения этой формулы (А. Н. Фрумкин, 1933). С одной стороны, концентрация c_0 разряжающихся частиц в точке, где происходит перенос заряда, отлична от объемной концентрации c_B :

$$c_0 = c_B \exp(-z f \psi'). \quad (3.22)$$

(В данной формуле $f = F / (RT) = e / (k_B T)$, e — элементарный заряд. Эта комбинация величин, уже использованная в гл. 2, часто встречается при электрохимических расчетах. При $T = 298$ К величина $f^{-1} = 0,025$ В.)

С другой стороны, при электродном потенциале E только его часть $(E - \psi')$ влияет на скорость переноса заряда (рис. 3.5). При учете обоих этих факторов уравнение (3.21) принимает вид

$$i_c = K_0 c_B \exp(-z f \psi') \exp[-\alpha n F (E - \psi') / (RT)]. \quad (3.23)$$

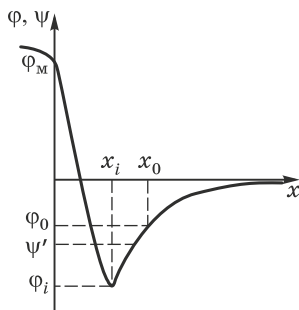


Рис. 3.5. Электродный потенциал, соответствующий переносу заряда, может отличаться от измеряемой величины вследствие особенностей распределения потенциала в двойном слое

Уравнение (3.23) является более общим. Его часто записывают в таком же виде, как и (3.21):

$$i_c = k_c c_O \exp(-anfE). \quad (3.24)$$

Однако в этом случае катодная константа скорости является эффективной величиной

$$k_c = K_0 \exp[(an - z)f\psi']/(RT), \quad (3.25)$$

учитывающей влияние структуры двойного слоя на электродную кинетику. Поскольку ψ' зависит от потенциала, то и k_c также меняется с потенциалом.

3.6. ПЛОТНОСТЬ ТОКА ОБМЕНА. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ

До сих пор мы рассматривали скорость простой одноэлектронной реакции; однако в действительности в каждой электрохимической реакции имеют место по крайней мере два таких процесса, а именно прямая и обратная реакции. Возможны также независимые параллельные процессы. Обратный процесс $R - ne \rightarrow O$ рассматривается аналогично прямому, и соответствующая плотность тока описывается уравнением

$$i_a = k_a c_R \exp(\alpha_1 fE). \quad (3.26)$$

Оба процесса происходят одновременно и независимо на одной и той же поверхности. Разность выражений (3.24) и (3.26) дает общую плотность тока на электроде. Эта плотность тока характеризуется следующим. Во-первых, при возрастании потенциала одна из этих функций монотонно возрастает от нуля, в то время как вторая спадает до нуля. Вследствие этого существует потенциал, при котором обе плотности тока равны, т. е. суммарная плотность тока через поверхность равна нулю. Соответствующий потенциал

совпадает с термодинамическим значением равновесного потенциала E_{eq} . Действительно, из уравнений (3.24) и (3.26) следует, что

$$E_{eq} = [(\alpha + \alpha_1)nf]^{-1} \ln(k_a/k_c) + [(\alpha + \alpha_1)nf]^{-1} \ln(c_R/c_O). \quad (3.27)$$

Это, как легко видеть, при условии $\alpha + \alpha_1 = 1$ и при замене концентраций активностями дает уравнение Нернста. Следовательно, термодинамические требования приводят к строгому равенству $\alpha_1 = 1 - \alpha$, поэтому нет необходимости вводить оба коэффициента переноса как независимые величины.

Значение плотности тока $i_c = i_a$, соответствующее равновесному потенциалу, носит название *плотности тока обмена* и обозначается как i_0 .

Плотность тока обмена, соответствующая стандартному потенциалу, называется стандартной плотностью тока обмена:

$$i_0^0 = nFk_s, \quad (3.28)$$

где k_s — стандартная гетерогенная константа скорости, т. е. константа скорости, соответствующая стандартному потенциалу, когда $c_R = c_O$ и, следовательно, $k_a = k_c$, как это получается из (3.27) при $E_{eq} = 0$.

Плотность тока обмена для процесса переноса одного электрона выражается как

$$i_0 = i_0^0 c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \quad (3.29)$$

(стандартные концентрации равны единице, а в случае электроосаждения металлов также и $c_R = 1$). Зависимость (3.29) легко понять из рис. 3.6: при уменьшении концентрации M^{z+} кривая для катодного процесса смещается в отрицательном направлении, в то время как анодная остается на месте. Таким образом, равновесный потенциал становится более отрицательным, причем одновременно уменьшается величина i_0 .

Потенциал E , при котором заданный электродный процесс реально протекает, часто измеряют по отношению к потенциалу E_{eq} . Величина разности $E - E_{eq}$ является *перенапряжением* данного процесса, как это было указано в п. 1.6.

Общее уравнение для скорости электродной реакции (уравнение поляризационной кривой), учитывающее как прямой, так и обратный процессы и выраженное через перенапряжение, имеет вид

$$i = i_0 \{ \exp[-\alpha F\eta/(RT)] - \exp[(1 - \alpha)F\eta/(RT)] \}. \quad (3.30)$$

Это так называемое уравнение *Батлера–Фольмера (БФ)*. Первое слагаемое в нем — это парциальная плотность тока катодного процесса, а второе — анодного. Суммарную плотность тока при любом потенциале можно выразить не только через плотность тока обмена, но также через константу скорости k .

На рис. 3.6 показаны кривые, соответствующие как парциальным токам, так и общей плотности тока; последняя проходит через

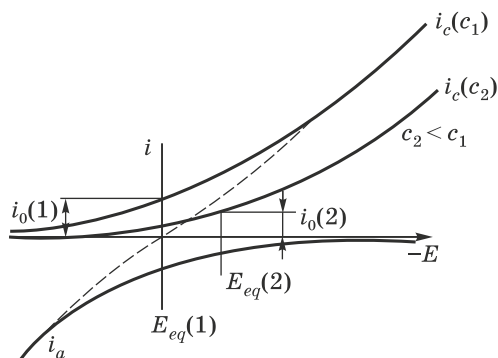


Рис. 3.6. Поляризационные кривые для переноса одного электрона: парциальные кривые (сплошные линии) и полная кривая (пунктир); c_1, c_2 — концентрации электроактивных частиц, $E_{eq}(1), E_{eq}(2)$ — соответствующие равновесные потенциалы, $i_0(1), i_0(2)$ — соответствующие токи обмена

нуль при равновесном потенциале. В окрестностях этой точки ток возрастает линейно, а при больших отклонениях от равновесного значения происходит переход к экспоненциальному росту.

Необходимо подчеркнуть, что в отличие от величины k , которая в общем случае зависит от потенциала, как видно из уравнения (3.25), плотность тока обмена предполагается строго постоянной; однако при этом зависит от потенциала коэффициент переноса:

$$\alpha^* = \alpha + (\alpha n - z) d\psi' / d\eta. \quad (3.31)$$

Как видно из этой формулы, α^* может существенно отличаться от α , причем из-за нелинейных изменений ψ' -потенциала α^* не является строго постоянной величиной.

Как можно видеть из рис. 3.6, при достаточно высоком катодном перенапряжении (несколько десятков мВ) скорость анодного процесса очень мала и ею можно пренебречь. Следовательно, парциальная катодная кривая совпадает с полной (суммарной) кривой. Действительно, отношение скоростей двух процессов (катодного и анодного) равно

$$i_c / i_a = \exp(-f\eta). \quad (3.32)$$

При $\eta_c = 0,1$ В это отношение примерно равно 50 и продолжает возрастать при увеличении η_c . В этих условиях анодным слагаемым можно пренебречь, и тогда $i \approx i_c = i_0 \exp(-\alpha f \eta_c)$, или $\ln i = \ln i_0 - \alpha f \eta_c$, откуда (переходя к десятичным логарифмам \lg) получаем

$$\eta_c = a + b \lg i, \quad (3.33)$$

где $a = [2,3RT/(\alpha F)] \lg i_0 = 2,3 \lg [i_0/(\alpha f)]$, $b = 2,3RT/(\alpha F) = 2,3/(\alpha f)$.

Это хорошо известное *уравнение Тафеля*. Области кривых E в зависимости от $\lg i$, где это уравнение соблюдается, называются *тафелевскими областями*, а их наклон называется *тафелевским наклоном*. Это уравнение, впервые эмпирически полученное Тафелем в начале XX в., является очевидным следствием формулы БФ.

Из уравнения (3.33) можно найти значения α (из тафелевского наклона) и i_0 (экстраполяцией тафелевской области на равновесный потенциал, рис. 3.7), так как

$$\alpha = 2,3RT/(bF), \quad \lg i_0 = a[\alpha F/(2,3RT)]. \quad (3.34)$$

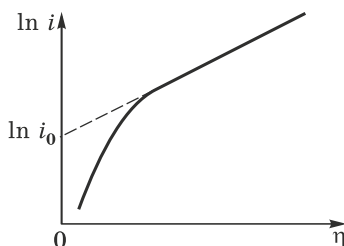


Рис. 3.7. Тафелевская зависимость. Экстраполяция тафелевской области на равновесный потенциал

Аналогично можно поступить и в анодной области. Если величины плотности тока обмена и коэффициента переноса, полученные из двух тафелевских областей, одинаковы, то это говорит о том, что в обеих областях процесс происходит по одному и тому же механизму. При комнатной температуре тафелевский наклон, соответствующий $\alpha = 0,5$, составляет $\sim 0,118$ В на декаду (т. е. при десятикратном изменении плотности тока).

Необходимо обратить внимание на то, что *описанная процедура непосредственно дает величины i_0 и α только для переноса одного электрона*; в случае более сложных процессов (см. п. 3.7) получаются различные комбинации этих величин для параметров стадийного процесса, зависящие от n . Общий вид суммарной поляризационной кривой для необратимого процесса показан на рис. 3.8. При линейной шкале хорошо видно, что вблизи равновесного потенциала плотность тока очень невелика, затем резко возрастает, и обе ветви (катодная и анодная) уходят в бесконечность. В реальных ситуациях, однако, как это будет показано в следующей главе, плотность тока ограничена сравнительно медленным массопереносом. В случае высокого значения i_0 определенная величина плотности тока достигается при более низком перенапряжении; это означает, что система является более обратимой, чем при высоком перенапряжении. Поэтому плотность тока обмена является мерой необратимости процесса; она является в то же время и мерой поляризуемости. Электрод называют *неполяризуемым*, если скачок потенциала не зависит от плотности тока (это

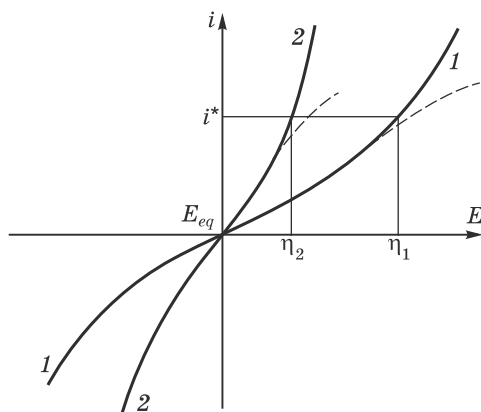


Рис. 3.8. Поляризационные кривые при двух разных плотностях тока обмена i_0 ; E_{eq} — равновесный потенциал; кривая 2 соответствует большей величине i_0 , поэтому при одном и том же токе i^* перенапряжение η_2 ниже, чем η_1 ; пунктирные линии показывают ход кривых при наличии диффузионных ограничений

имеет место при $i_0 \rightarrow \infty$), и *идеально поляризуемым* в отсутствие фарадеевского тока при любом потенциале ($i_0 \rightarrow 0$). В промежуточных случаях электрод называют *частично поляризуемым*.

При перенапряжении около 0,1 В или более одной из ветвей уравнения Б–Ф можно пренебречь, и тогда тафелевская «полулогарифмика» корректно описывает зависимость тока от потенциала. Напротив, при низких перенапряжениях, обычно порядка 0,01 В и менее, становится возможной линеаризация экспоненциальных слагаемых уравнения Б–Ф, что приводит к выражению

$$i \approx i_0(1 + \alpha f \eta - 1 + \alpha_1 f \eta) = i_0 f \eta = i_0 F \eta / (RT), \quad (3.35)$$

по форме аналогичному закону Ома. Здесь множитель $RT/(i_0 F)$ играет роль сопротивления, которое называют *поляризационным (или фарадеевским) сопротивлением*. Это чисто активное сопротивление, которое не дает сдвига фаз между током и потенциалом при протекании через электрод переменного тока.

Формула (3.35) позволяет найти плотность тока обмена независимо от метода экстраполяции тафелевского участка поляризационной кривой. Еще один метод нахождения коэффициента переноса основан на концентрационной зависимости i_0 (3.29). В логарифмической шкале

$$\lg i_0 = \text{const} + (1 - \alpha) \lg c_O + \alpha \lg c_R. \quad (3.36)$$

Следовательно, измерив i_0 при различных c_O , можно найти α . Зависимость i_0 от равновесного потенциала имеет вид

$$d \lg i_0 / d E_{eq} = 0,4343 z f \alpha. \quad (3.37)$$

Описанные выше характерные черты стадии разряда–ионизации являются весьма общими и существенно не изменяются, если суммарный процесс более сложен. Диффузионные и химические стадии, предшествующие переносу заряда или следующие за ним, приводят только к изменениям фактических концентраций электроактивных частиц. С другой стороны, изменение природы иона (например, вследствие образования комплекса) может влиять на величины i_0 и α . В процессах с одновременным переносом n электронов в уравнении (3.30) следует заменить F на nF ; впрочем, такие процессы редки. Значительно чаще встречаются процессы, состоящие из нескольких последовательных стадий; эти процессы рассмотрены в следующем разделе.

Забегая вперед, следует отметить, что при электроосаждении двухвалентных металлов уравнения (3.30)–(3.37) обычно остаются в силе; требуется лишь замена F на $2F$, или f на $2f$, а также другие минимальные изменения.

3.7. МНОГОСТАДИЙНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Как уже отмечалось в п. 1.1, реальные электрохимические процессы состоят из нескольких элементарных стадий, включая как электрохимические (аналогичные рассмотренным выше), так и чисто химические (независимые от электродного потенциала), а также диффузионные (которые формально можно рассматривать как обратимые химические реакции первого порядка).

Образующиеся в элементарных реакциях промежуточные частицы (интермедиаты) в свою очередь вступают в последующую стадию. В стационарном состоянии концентрации всех интермедиатов постоянны, как и скорости всех стадий в линейной цепочке. При аналитическом рассмотрении стационарное состояние является более простым по сравнению с системами, в которых концентрации веществ и скорости стадий зависят от времени. Нестационарные условия характерны для начального периода (непосредственно после включения тока), или для случая, когда реагирующие частицы расходуются (например, при электролизе с нерастворимым анодом). Теоретический анализ кинетики реакций обычно производится в условиях, когда достигнута стационарность. Поэтому и экспериментальные данные должны быть получены в соответствующих условиях. В частности, при многостадийных процессах должно быть выполнено условие постоянства концентраций всех интермедиатов во времени: $dc_i/dt = 0$.

Рассмотрим теперь процесс, состоящий из двух последовательных одноэлектронных стадий, в которых образуется интермедиат X:

1) $O + e \leftrightarrow X$; 2) $X + e \leftrightarrow R$. Пусть эти две стадии имеют константы скорости $k_{1,c}$ и $k_{1,a}$ для катодной и анодной составляющих первого процесса, и, соответственно, $k_{2,c}$ и $k_{2,a}$ — для второго. Уравнение

Батлера–Фольмера для обеих ступеней, таким образом, имеет вид:

$$i_1 = k_{1c}c_O \exp(-\alpha_1 fE) - k_{1a}c_X \exp[(1 - \alpha_1)fE] \quad (3.38)$$

и

$$i_2 = k_{2c}c_X \exp(-\alpha_2 fE) - k_{2a}c_R \exp[(1 - \alpha_2)fE]. \quad (3.38a)$$

В стационарном состоянии концентрация c_X интермедиата X постоянна, и тогда токи i_1 и i_2 также равны, так как уравнение (3.38) дает скорость образования интермедиата, а уравнение (3.38a) — скорость его расхода.

Это условие позволяет найти c_X как функцию потенциала. При равновесном потенциале E_{eq} получается $i_1 = i_2 = 0$:

$$i_{01} = k_{1c}c_O \exp(-\alpha_1 fE_{eq}) = k_{1a}c_X^0 \exp[(1 - \alpha_1)fE_{eq}], \quad (3.39)$$

$$i_{02} = k_{2c}c_X^0 \exp[-\alpha_2 fE_{eq}] = k_{2a}c_R \exp[(1 - \alpha_2)fE_{eq}]. \quad (3.39a)$$

Величина c_X^0 в этих уравнениях представляет собой равновесную (т. е. соответствующую равновесному потенциалу E_{eq}) концентрацию промежуточного продукта X. После подстановки этих величин в (3.38) необходимо принять во внимание, что два процесса (3.38) и (3.38a) происходят параллельно, значит, их скорости складываются (т. е. в стационарном состоянии скорость удваивается). Наконец, используя обозначение $\eta = E_{eq} - E$, получаем следующие уравнения:

$$i = 2i_{01}\{\exp(-\alpha_1 f\eta) - (c_X/c_X^0)\exp[-(1 - \alpha_1)f\eta]\} \quad (3.40)$$

и

$$i = 2i_{02}\{(c_X/c_X^0)\exp(-\alpha_2 f\eta) - \exp[-(1 - \alpha_2)f\eta]\}. \quad (3.40a)$$

После исключения из этих двух уравнений величины c_X/c_X^0 получается уравнение Феттера [1]:

$$i = 2\{\exp[(\alpha_1 + \alpha_2)f\eta] - \exp[-(2 - \alpha_1 - \alpha_2)f\eta]\}/\{i_{01}^{-1}\exp(\alpha_2 f\eta) + i_{02}^{-1}\exp[-(1 - \alpha_1)f\eta]\}. \quad (3.41)$$

Аналогичные вычисления для случая трех последовательных стадий приводят к более сложным выражениям, которые впервые получены Лосевым [2]. Они включают три независимых плотности тока обмена.

Уравнение Феттера показывает, что наклоны катодных и анодных ветвей суммарной поляризационной кривой зависят в основном от соотношения токов обмена стадий. В окрестностях равновесного потенциала, как и при одностадийных процессах, плотность тока линейно зависит от перенапряжения η , однако роль i_0 теперь играет эффективная величина

$$4i_{01}i_{02}/(i_{01} + i_{02}). \quad (3.42)$$

При $i_{01} \gg i_{02}$ (быстрая первая стадия) эта величина равна $4i_{02}$, в противоположном случае она равна $4i_{01}$.

Вдали от равновесия, когда одной из парциальных кривых можно, как в ранее рассмотренном случае, пренебречь, катодная тафелевская область описывается уравнением

$$|i| = 2i_{02} \exp[(1 + \alpha_2)f\eta], \quad (3.43)$$

а анодная — соответственно уравнением

$$|i| = 2i_{02} \exp[-(1 - \alpha_2)f\eta]. \quad (3.44)$$

Эти функции неотличимы от таких же функций, соответствующих одновременному переносу двух электронов, но с плотностью тока обмена $2i_{02}$ и с другим, обычно несимметричным (сильно отличным от значения 0,5), коэффициентом переноса. Другими словами, вид кривых оказывается таким же, как при $n = 2$, но с коэффициентами

$$\alpha_c = 0,5(1 + \alpha_2) \quad \text{и} \quad \alpha_a = 0,5(1 + \alpha_2).$$

Однако в еще более далекой катодной области (при более высоком катодном перенапряжении), если пренебречь диффузионными ограничениями, кривая уже соответствует уравнению

$$|i| = 2i_{01} \exp(\alpha_1 f\eta). \quad (3.45)$$

Экстраполяция этого тафелевского участка на E_{eq} дает удвоенную величину плотности тока обмена первой стадии, т. е. $2i_{01}$ (но не i_{02} !); тафелевский наклон этого участка также определяется коэффициентом переноса первой стадии α_1 . Это значит, что полная катодная ветвь в тафелевских координатах (E как функция $\lg i$) имеет излом между двумя областями, что и указывает на двустадийность процесса.

В противоположном случае $i_{02} \gg i_{01}$ (быстрая вторая стадия) аналогичный излом наблюдается на анодной ветви полной поляризационной кривой.

Таким образом, можно утверждать, что значительные отклонения тафелевского наклона от обычного значения 0,118 В, различия между найденными разными методами плотностями токов обмена, а также изломы на кривых $E(\lg i)$ могут являться диагностическими критериями того, который из электронов переносится быстрее.

При сильных различиях величин i_{01} , i_{02} и, возможно, i_{03} и т. д., оказывается возможным использовать более простой метод анализа общей кинетики. Быстрые стадии можно считать равновесными, а самую медленную — лимитирующей. В таком случае концентрации интермедиатов подчиняются уравнению Нернста. Обычно в общем случае принимают, что многостадийная реакция имеет сначала m ($m \geq 0$) таких равновесных стадий, за ними следует медленная стадия (которая может повторяться ν раз; это так называемое стехиометрическое число реакции), и далее опять имеются $n - m - \nu$ равновесных стадий; общее число переносимых электронов, таким образом, равно n .

Соответствующие — вполне элементарные — расчеты приводят к следующим окончательным результатам: тафелевские наклоны при достаточно высоких катодных и анодных перенапряжениях составляют соответственно

$$b_c = -2,3[f(m/\nu + \alpha_c)]^{-1}, \tag{3.46}$$

$$b_a = 2,3f[(n - m - \nu)/\nu + \alpha_a]^{-1}. \tag{3.47}$$

В таблице 3.1 приведены значения b_c и b_a (при $\alpha = 0,5$ и $\nu = 1$) для различных лимитирующих стадий при переносе от 1 до 4 электронов.

Таблица 3.1
Тафелевские коэффициенты b [мВ] для многоэлектронных реакций ($\alpha = 0,5$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Общее число переносимых электронов	Номер лимитирующей стадии			
	1	2	3	4
1	$b_c = 118$ $b_a = 118$			
2	$b_c = 118$ $b_a = 40$	$b_c = 40$ $b_a = 118$		
3	$b_c = 118$ $b_a = 24$	$b_c = 40$ $b_a = 40$	$b_c = 24$ $b_a = 118$	
4	$b_c = 118$ $b_a = 17$	$b_c = 40$ $b_a = 24$	$b_c = 24$ $b_a = 40$	$b_c = 17$ $b_a = 118$

3.8. ХИМИЧЕСКИЕ СТАДИИ

Если суммарный электродный процесс включает, кроме электрохимических, также чисто химические стадии, его кинетика имеет некоторые особенности. Очевидно, что только относительно медленные химические стадии могут оказывать влияние на общую скорость процесса. Медленные химические стадии могут как предшествовать электрохимической, так и следовать за ней. Стадия, предшествующая осаждению металла, может состоять в потере комплексной частицей части (или всех) лигандов, в дегидратации иона, его протонировании и т. д. Химические стадии бывают гомогенными (происходящими в приэлектродном слое раствора) или гетерогенными (происходящими на поверхности электрода). Рассмотрим простейшие случаи.

Пусть кинетика *предшествующей гомогенной химической стадии* имеет первый порядок. Тогда на некотором расстоянии x от электрода имеем (k — коэффициент пропорциональности):

$$dc/dt = k[c_0 - c(x)]. \tag{3.48}$$

В этом уравнении c_0 — объемная (равновесная) концентрация реагента, а $c(x) < c_0$, что означает расход вещества. Химический процесс происходит в слое толщиной δ ; одновременно в этом же слое происходит диффузия вещества за счет градиента его концентрации (переносом частиц полем пренебрегаем).

Согласно второму закону диффузии Фика, получаем уравнение

$$dc/dt = Dd^2c/dx^2, \quad \text{или} \quad Dd^2c/dx^2 = k(c_0 - c), \quad (3.49)$$

где D — коэффициент диффузии.

Интегрируя это уравнение, получаем

$$(dc/dx)_{x=0} = (c_0 - c)(k/D)^{1/2}. \quad (3.50)$$

Поскольку, согласно первому закону Фика, $i = nFD(dc/dx)_{x=0}$, из уравнения (3.50) следует, что плотность тока равна

$$i = nFc_0(k/D)^{1/2}(1 - c_{x \rightarrow 0}/c_0). \quad (3.51)$$

Данное выражение показывает, что в рассматриваемом случае должна наблюдаться предельная плотность тока (при $c_{x \rightarrow 0} \rightarrow 0$):

$$i_{\text{lim}} = nFc_0(k/D)^{1/2}. \quad (3.52)$$

Это предельный ток кинетической природы (*кинетический предельный ток*), который определяется скоростью образования электроактивных частиц. В электрохимии предельные (асимптотические) токи чаще имеют диффузионную природу; это всегда легко проверить, так как диффузионный ток сильно зависит от гидродинамических условий и возрастает при перемешивании раствора. Кинетический же ток от перемешивания не зависит.

Величина δ носит название *толщины реакционного слоя*: $\delta = (D/k)^{1/2}$.

В случае последующей химической стадии первого порядка скорость процесса можно записать как $v = k(c - c_0)$, где c_0 — равновесная концентрация продукта предшествующего электрохимического процесса; в этом случае $c > c_0$. Введя обозначение $kc_0 = v_0$, получаем

$$v = v_0(c/c_0 - 1), \quad (3.53)$$

или для плотности тока

$$i = i_0(c/c_0 - 1). \quad (3.54)$$

В этом выражении i_0 это плотность тока, соответствующая равновесной скорости химического процесса. Электродный потенциал теперь определяется химической стадией и может быть вычислен по уравнению Нернста

$$E = E_0 + [RT/(nF)] \ln(1 + i/i_0), \quad (3.55)$$

которое при $i \gg i_0$ приводит к соотношению

$$\eta = E_{eq} - E \approx -[RT/(nF)] \ln i_0 + [RT/(nF)] \ln i. \quad (3.56)$$

Это уравнение отличается от уравнения Тафеля отсутствием коэффициента переноса α . Если реакция имеет порядок p , то можно показать, что

$$\eta \approx 2RT \ln(i/i_0)/[nF(p+1)]. \quad (3.57)$$

Это соотношение позволяет определить порядок реакции из экспериментальных данных.

В литературе часто обсуждаются подобные смешанные случаи, которые обозначают как *СЕ* (химическая стадия — *chemical step*, за которой следует электрохимическая — *electrochemical step*) или, наоборот, *ЕС*. Рассматривают и более сложные механизмы, такие как *ЕСЕ*; чаще это относится к анализу реакций, включающих органические вещества. Детальное обсуждение таких механизмов имеется, например, в [3].

3.9. КИНЕТИКА РАЗРЯДА ИОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности электрода может в широких пределах изменять скорость электродных реакций; чаще всего наблюдается их замедление (ингибирование). Говоря по-другому, адсорбция на электродах приводит к возрастанию перенапряжения выделения металлов (обычно на 0,1–0,2 В).

Адсорбированные молекулы или ионы могут быть посторонними по отношению к электродному процессу, но могут быть и непосредственными участниками той цепочки процессов, в которую входит и перенос заряда. Например, в качестве ПАВ могут выступать ионы свободного лиганда при разряде комплексных ионов.

Роль адсорбата в электродной кинетике описывается некоторой функцией $f(\theta)$, где величина заполнения поверхности адсорбированными частицами θ определяется адсорбционной изотермой.

Эта функция $f(\theta)$ описывает: а) частичное блокирование поверхности адсорбатом, б) преодоление разряжающимися ионами дополнительного потенциального барьера $\Delta G(\theta)$, обусловленного адсорбционным слоем, и в) изменение ψ' -потенциала в присутствии адсорбированных диполей или ионов.

Блокирование (частичное механическое закрытие) поверхности в ранних работах описывали множителем $k_0 = (1 - \theta)$, так как имела в виду доля свободной от адсорбата поверхности. Однако большая часть экспериментальных данных показывает, что имеет место более сложная зависимость, а именно $k_0 = (1 - \theta)^r$, где r ($r \geq 1$) зависит от соотношения числа активных центров, занимаемых растворителем, адсорбатом и активированным комплексом.

Дополнительный потенциальный барьер ΔG , как обычно, добавляет в выражение для скорости процесса множитель $\exp[-\Delta G(\theta)/(RT)]$. В первом приближении величина ΔG пропорциональна θ , и поэтому

данную зависимость обычно выражают в форме $\Delta G/(RT) = S\theta$. Величина S отражает различные взаимодействия в адсорбированном слое и связана с аттракционной константой изотермы адсорбции. Отмеченное выше возможное изменение ψ' -потенциала также включается в величину S .

В целом, в достаточно общем виде влияние ПАВ на константу скорости электрохимического процесса k_θ описывается следующим уравнением [4], учитывающим все эти факторы:

$$k_\theta/k_0 = (1 - \theta)^r \exp(-S\theta) \quad (3.58)$$

или, в логарифмическом виде

$$\ln(k_\theta/k_0) = r\ln(1 - \theta) - S\theta. \quad (3.59)$$

Это выражение позволяет найти из опытных данных значения r и S ; погрешность их определения, однако, довольно велика. Например, при низких заполнениях θ величину логарифма в правой части (3.59) можно заменить приближенной формулой, т. е. $\ln(1 - \theta) \approx -\theta$, и тогда $\ln(k_\theta/k_0) = -(r + S)\theta$, что говорит о невозможности отдельного нахождения r и S .

В некоторых работах в (3.59) включают дополнительное слагаемое для описания нелинейной зависимости S от заполнения θ .

В свою очередь, θ сильно зависит от электродного потенциала. В этом состоит причина того, что ингибирование осаждения металла, вызванное адсорбцией добавки, часто наблюдается только в определенной области потенциалов. Как было показано в гл. 2, на разных участках электрокапиллярной кривой адсорбируются частицы разной природы. При возрастании потенциала (перенапряжения) заполнение часто падает (рис. 3.9), и притом не только из-за десорбции, но и вследствие захвата (включения) адсорбированных частиц растущим осадком.

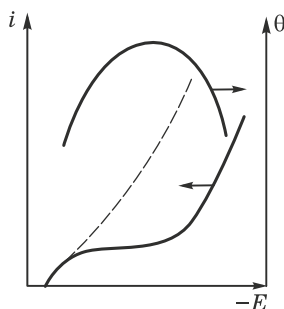


Рис. 3.9. Зависимости плотности тока i и степени заполнения θ от потенциала E : пунктирная линия соответствует плотности тока в отсутствие адсорбированных частиц

Включение в осадок является только одним из путей расхода ПАВ на электроде; могут иметь место также электрохимическое восстановление или анодное окисление.

Все эти процессы, в особенности прямой захват ПАВ, могут приводить к загрязнению осадка и ухудшению его свойств.

Что касается коэффициента переноса α , то его величина мало изменяется вплоть до заполнений около 0,8–0,9. При высоких заполнениях формально определяемая величина α часто уменьшается вплоть до нуля. Это связано с изменением лимитирующей стадии процесса. При $\theta \rightarrow 1$ поверхность полностью закрыта адсорбатом, и изменение заполнения достигается только за счет переориентации адсорбированных частиц. В этих условиях изменяется физический смысл величины S : теперь она отражает работу по образованию в адсорбционном слое поры, в которую сможет войти реагирующая частица в активированном состоянии. Наблюдаемый при этом вид поляризационной кривой показан на рис. 3.10.

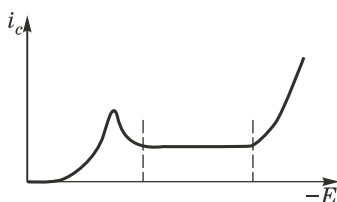


Рис. 3.10. Зависимость катодной плотности тока от потенциала при наличии области высоких заполнений

Стадия проникновения частицы через адсорбционный слой может стать лимитирующей; при этом предельный ток описывается эмпирическим уравнением [5]

$$i = kc \exp(-a\theta^m), \quad m > 1. \quad (3.60)$$

Действительно, здесь множитель, включающий электродный потенциал, выпадает; формально это соответствует условию $\alpha \rightarrow 0$.

3.10. ОСОБЕННОСТИ РАЗРЯДА КОМПЛЕКСОВ

Одним из способов получения мелкозернистых металлических слоев является применение электролитов, содержащих разряжающиеся ионы в виде комплексных соединений. В этом случае разряд простых гидратированных ионов M^{z+} не имеет места, так как их концентрация слишком мала; в основном они связаны с лигандами L . Катодный разряд комплексных частиц имеет место при более отрицательных потенциалах по сравнению с простыми ионами. Имеются две причины для этого: во-первых, равновесный потенциал более отрицателен, а во-вторых, процесс идет с более высоким перенапряжением и при более

высокой поляризуемости. Обе причины приводят к отрицательному смещению рабочего потенциала, но между ними имеется принципиальное различие и путать их не следует.

1. Вследствие более отрицательного равновесного потенциала смещается в отрицательную сторону вся рабочая область; это приводит к подавлению контактного выделения некоторых металлов (например, меди на стали), что важно для хорошей адгезии покрытия. Кроме того, может измениться выбор добавок для получения мелкокристаллических осадков, так как некоторые отрицательно заряженные частицы в этой области потенциалов десорбируются.

2. Более высокая поляризуемость, наряду с дополнительным смещением потенциала в отрицательном направлении, обеспечивает лучшее распределение металла по поверхности.

Однако еще одним результатом действия обоих факторов может оказаться ускорение побочного процесса выделения водорода, что снижает выход по току.

Комплексные частицы, разряжаемые на катоде, часто являются анионами, что затрудняет их разряд из-за электростатического отталкивания от отрицательно заряженной поверхности. Облегчить этот процесс может адсорбция поверхностно-активных катионов, изменяющая распределение потенциала в двойном слое.

Комплексообразование является ступенчатым, в результате чего в растворе одновременно присутствуют несколько форм $M^{z+}L_i$, $i = 0, 1, 2, \dots, n$; высшая из них $M^{z+}L_n$. Суммарная реакция диссоциации



имеет константу устойчивости (квадратные скобки означают концентрацию)

$$K_n = [M^{z+}][L]^n / [M^{z+}L_n], \quad (3.62)$$

величина которой и определяет концентрацию свободных ионов металла M^{z+} и, следовательно, равновесный потенциал.

Концентрации различных комплексных частиц $M^{z+}L_i$, $i = 0, 1, 2, \dots, n$, определяются величинами всех промежуточных констант устойчивости K_i и суммарными концентрациями $[M^{z+}]$ и $[L]$. Заданные значения K_i определяют систему уравнений, которая, если к ней добавить уравнения материального баланса и электронейтральности, позволяет рассчитать ионный состав раствора.

Отметим, что по мере увеличения L преобладающими в растворе формами последовательно становятся частицы с возрастающим i (вплоть до $i = n$ при большом избытке L).

Обычно в растворе одновременно присутствуют два-три типа частиц в соизмеримых концентрациях, хотя разряжается в основном только одна из них. Если преобладающей является высшая форма $M^{z+}L_n$,

то равновесный потенциал равен

$$E_{eq} = E_0(M^{z+}/M^0) - \ln K_n \cdot \frac{RT}{zF} = \ln[M^{z+}] \cdot \frac{RT}{zF} - \ln[L] \cdot \frac{nRT}{zF}. \quad (3.63)$$

Следовательно, E_{eq} линейно зависит от логарифма концентрации ионов металла с угловым коэффициентом этой зависимости $RT/(zF)$, что позволяет по экспериментальным данным найти z .

С другой стороны, E_{eq} линейно зависит от $\ln[L]$:

$$\partial E_{eq} / \partial \ln[L] = -nRT/(zF); \quad (3.64)$$

это дает возможность найти число лигандов n в электроактивном комплексе.

Если измерения величины E_{eq} выполнить в широком диапазоне концентраций лиганда $[L]$, то линейность нарушается в силу того, что при снижении $[L]$ преобладающими формами становятся комплексы с меньшим количеством лигандов, т. е. $M^{z+}L_i$ с $i < n$. При каждой величине $[L]$ зависимость E_{eq} от $[L]$ дает соответствующую величину i , что приводит к криволинейной характеристике или ломаной линии.

Напротив, если уменьшать $[M^{z+}]$ при постоянной суммарной концентрации $[L]$, то это также приводит к изменению ионного состава раствора. По этой причине кинетика электроосаждения может меняться при возрастании плотности тока: из-за расхода на электроде металлосодержащих частиц соотношение $[M^{z+}]/[L]$ в приэлектродном слое падает и меняется его ионный состав, в результате чего на графике зависимости E от i могут возникнуть перегибы, напоминающие предельные токи, но имеющие другую природу.

Если на электроде разряжаются только комплексы вида $M^{z+}L_k$, то плотность тока обмена их разряда определяется, в соответствии с (3.29), выражением

$$i_0 = i_0(0)[M^{z+}L_k]^{1-\alpha}[L]^{ak}. \quad (3.65)$$

В то же время равновесный потенциал, выраженный через концентрацию ионов-реагентов, равен

$$E_{eq} = E_{eq}^0 + 1/(zF) \ln\{[M^{z+}L_k]/[L]^k\}. \quad (3.66)$$

Из двух последних выражений следует важная формула

$$\partial \ln i_0 / \partial \ln[L] = k + (1 - \alpha)zf \partial E_{eq} / \partial \ln[L], \quad (3.67)$$

которую можно использовать для вычисления k и α по измерениям i_0 и E_{eq} при разных концентрациях L . Когда L находится в избытке, справедливо уравнение (3.64); вместе с (3.67) это приводит к соотношению

$$\partial \ln i_0 / \partial \ln[L] = k - (1 - \alpha)n. \quad (3.68)$$

В частности, при $k = n$ получаем

$$\partial \ln i_0 / \partial \ln[L] = \alpha n. \quad (3.69)$$

Все эти уравнения широко используются при изучении электрохимической кинетики в растворах, содержащих комплексные частицы.

Некоторые дополнительные особенности разряда комплексов, наблюдаемые в случае диффузионных ограничений скорости процесса, рассмотрены далее в гл. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. — М.: Химия, 1967.
2. Losev V., Molodov A. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. V. 6, p. 1. — Marcel Dekker, 1976.
3. Andrieux C. P., Saveant J. V. Investigations of rates and mechanisms of reactions 6, 4/E part 2. — John Wiley & Sons, 1986.
4. Афанасьев Б., Дамаскин Б. *Электрохимия* 11, № 10, 1556 (1975).
5. Лошкарев М., Крюкова А. *Журнал физической химии* 22 (1948).

ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИИ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

4.1. ПЕРЕНОС ИОНОВ И ТОК

Концентрация электроактивных ионов c_i , которая определяет общую кинетику электродного процесса, вообще говоря, отличается от их концентрации в объеме раствора. Это связано с тем, что в момент переноса заряда ион, как это указывалось выше, локализован в точке, потенциал которой на величину ψ' отличается от потенциала в глубине раствора. Кроме того, при высоком перенапряжении скорость разряда очень велика, и ее начинают ограничивать возможности переноса ионов из объема к поверхности электрода. В этом случае установившаяся скорость электрохимического процесса точно равна скорости доставки электроактивных частиц из объема раствора.

Поток частиц является суммой трех составляющих: конвективного, миграционного и диффузионного. Молярный поток частиц сорта i (вектор \mathbf{M}_i , т. е. количество молей частиц, проходящих через единицу площади в единицу времени) равен

$$\mathbf{M}_i = c_i \mathbf{v} + u_i c_i (-\nabla \varphi) - D_i \nabla c_i, \quad (4.1)$$

где c_i , u_i — концентрация и подвижность ионов, D_i — коэффициент диффузии, φ — потенциал электрического поля.

Следовательно, суммарная плотность тока (вектор \mathbf{i}), обеспеченная потоком заряженных частиц, равна

$$\mathbf{i} = F \sum_i z_i \mathbf{M}_i. \quad (4.2)$$

При суммировании (суммирование производится по всем видам ионов в электролите) конвективная составляющая $c_i \mathbf{v}$ оказывается равной нулю вследствие электронейтральности любого малого объема раствора (превышающего по линейному размеру дебаевскую длину), а два других слагаемых остаются: одно из них обусловлено электрическим полем (миграция), второе — градиентом концентрации (диффузия). Важное следствие этой формулы состоит в том, что в общем случае закон Ома в электролите не соблюдается. Более общее выражение для плотности тока, обусловленного частицами сорта i , можно получить с учетом того, что суммарная движущая сила массопереноса заряженных частиц есть градиент их электрохимического

потенциала:

$$M_i = c_i[v - D_i(\text{grad } \bar{\mu}_i)/(RT)].$$

Здесь электрохимический потенциал $\bar{\mu}_i$ определяется как

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + zF\varphi.$$

Результирующая плотность тока, которую обеспечивают частицы сорта i (пренебрегая конвективным слагаемым), равна

$$i_i = -D_i n F dc_i/dx + D_i c_i z_i n F d\varphi/dx, \quad (4.3)$$

где коэффициент D_i берется с учетом неидеальности раствора:

$$D_i = D_0[1 + \partial\gamma/\partial c_i]. \quad (4.4)$$

Далее, определив эффективный коэффициент диффузии как

$$D_i^* = D_i[1 + z_i f/(\partial \ln c_i/\partial \varphi)], \quad (4.5)$$

перепишем уравнение (4.3) в более компактном виде:

$$i_i = -D_i^* n F dc_i/dx.$$

При заданном напряжении на ячейке электрическое поле уменьшается при увеличении концентрации электролита. В присутствии значительного избытка фонового электролита (который не принимает участия в электродных реакциях, но переносит ток) электрическое поле определяется в основном ионами фона и, следовательно, не меняется во времени. В этом случае электроактивные ионы (участвующие в электродных реакциях) перемещаются только за счет диффузии.

В пренебрежении миграцией электроактивных частиц, что допустимо при избытке фонового электролита, выражение для плотности тока можно записать просто как

$$i_i = -D_i n F dc_i/dx. \quad (4.6)$$

Здесь множитель nF переводит диффузионный поток в электрические единицы, а x есть координата вдоль нормали к плоской поверхности электрода. При $x \rightarrow 0$ это уравнение является универсальным и остается справедливым в любой момент с самого начала электрохимического процесса. В общем случае такое приближение для движения ионов в некоторых случаях дает перенос против электрического поля, например, отрицательно заряженные комплексы (цианиды) могут перемещаться к отрицательному электроду; точно так же возможно и движение против градиента концентрации.

Действительно, следует иметь в виду, что формулой (4.6) для плотности тока i можно пользоваться и при учете электропереноса (миграции), но при этом следует пользоваться эффективным коэффициентом D_i^* . Когда потоки диффузии и миграции одинаково направлены, $D_i^* > D_i$, в противном случае $D_i^* < D_i$. Если металл восстанавливается из простого катиона, оба слагаемых имеют одинаковые знаки, что приводит к условию $D_i^* > D_i$; для электровосстановления анионов,

напротив, $D_i^* < D_i$. Данное приближение не является строгим, так как D_i^* зависит от координаты и от плотности тока: при возрастании градиента потенциала миграционная составляющая возрастает. Тем не менее в форме (4.6) уравнение является удобным, и им часто пользуются.

Рассмотренное приближение позволяет использовать простые диффузионные уравнения и упрощает анализ относительно сложных ситуаций (например, в присутствии различных концентраций фонового электролита). Более строгая трактовка требует применения уравнения (4.3), написанного для всех типов заряженных частиц в растворе. Этот случай описан далее в п. 4.6.

Электродная поверхность при этом рассматривается как однородная, по крайней мере в отношении электрохимических процессов; это равносильно тому, что концентрация активных центров очень высока. Такое положение требует, чтобы отсутствовал градиент концентрации вдоль поверхности, а концентрация ионов зависела только от расстояния до электрода (одномерный случай). Уравнению (4.6) соответствует распределение концентраций в приэлектродном слое, показанное на рис. 4.1; такой вид распределения концентраций был неоднократно установлен экспериментально, например интерферометрически. Градиент концентрации электроактивных частиц

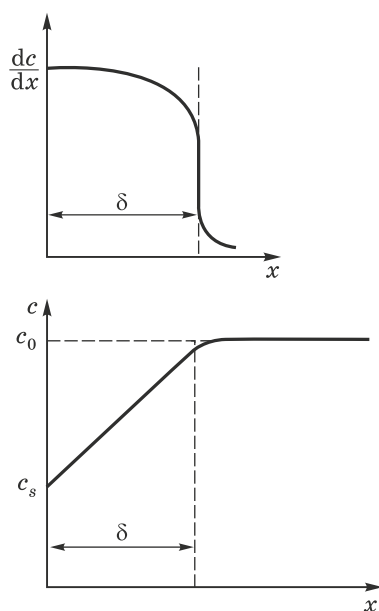


Рис. 4.1. Профиль концентрации ионов-реагентов вблизи электрода при электроосаждении. На верхнем рисунке показан градиент концентрации, на нижнем — концентрация

у электрода поэтому является постоянным в слое толщиной δ . Ионная концентрация c меняется линейно, если $D = \text{const}$; это следует из второго закона Фика

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2. \quad (4.7)$$

При установившемся режиме равна нулю левая, а следовательно, и правая часть этого равенства, откуда следует, что $\partial c / \partial x = \text{const}$. Но на некотором расстоянии $x > \delta$ от электрода $c = \text{const}$; при $x = \delta$ резкое изменение наклона кривой $c(x)$ обусловлено конвекцией.

Слой $0 < x < \delta$, в котором имеет место изменение концентрации, называется *диффузионным слоем*. Эта концепция была впервые предложена В. Нернстом, и поэтому мы будем, как правило, в дальнейшем обозначать толщину диффузионного слоя как δ_N .

4.2. ДИФФУЗИЯ

В диффузионном приближении справедливым является второй закон Фика. Это дифференциальное уравнение решают для условия постоянства электродного потенциала, в результате получая поток массы, который уменьшается со временем по закону обратного квадратного корня. Толщина диффузионного слоя также оказывается зависящей от времени. Действительно, сразу после включения тока концентрация изменяется только в очень тонком слое у электрода, причем толщина этого слоя увеличивается сначала как $t^{1/2}$, пока не начнется естественная конвекция из-за возникших градиентов плотности. Это достаточно сложный процесс, описание которого сильно упрощается при использовании вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Этот тип электрода рассматривается в п. 4.8, а нестационарная диффузия — в гл. 9.

Даже в отсутствие перемешивания раствора вследствие естественной конвекции быстро устанавливается диффузионный слой определенной толщины. Концентрации ионов, следовательно, меняются в зависимости от расстояния до электрода только в этом слое. По этой причине расчеты массопередачи у электрода являются некорректными, если они выполняются для полубесконечного пространства (точнее, они корректны только для малого промежутка времени после включения тока). Правильнее граничные условия следует ставить: для поверхности электрода (а) и для границы диффузионного слоя (б). Последнее условие обычно есть $c(\delta) = c_0$ или $\partial c / \partial x_{(x=\delta)} = 0$. Соответствующие расчеты требуют достаточно точного нахождения величины $\delta = \delta_N$.

Важно подчеркнуть, что в большинстве случаев величина δ_N одинакова для всех частиц, присутствующих в растворе; это облегчает расчеты массопереноса и величины тока.

В приближении естественной конвекции обычное значение δ_N составляет примерно 0,03–0,05 см, в зависимости от вязкости и плот-

ности раствора, геометрии электрода и электрохимических условий. При перемешивании эта величина существенно уменьшается (вплоть до 0,001 см); в этом случае принудительное перемешивание лучше поддерживает постоянную величину δ_N , чем естественная конвекция. В стационарном режиме значение δ_N постоянно во времени в любой точке электрода, но от точки к точке меняется. Единственным исключением является вращающийся дисковый электрод (ВДЭ, рис. 4.2). На правильно сконструированном (и практически выполненном) электроде такого типа толщина δ_N постоянна по всей поверхности; распределение тока легко можно рассчитать, если задана скорость вращения и известны величины коэффициента диффузии и вязкости раствора. Расчеты и измерения показывают, что на ВДЭ значение δ_N (в см) имеет порядок $0,01\omega^{-1/2}$ (ω — угловая скорость вращения, с^{-1}). С хорошим приближением можно считать, что

$$\delta_N \approx 1,70D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (4.8)$$

где ν — коэффициент вязкости.

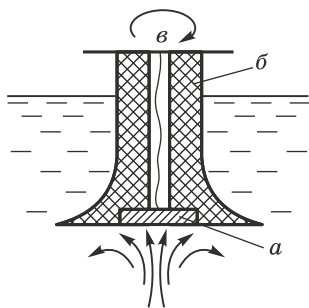


Рис. 4.2. Схема вращающегося дискового электрода:
а — образец, б — изоляция, в — токоподвод

ВДЭ — инструмент чрезвычайно важный для экспериментальной электрохимии, он постоянно используется в самых различных экспериментальных исследованиях. Теория этого электрода [1] кратко изложена в п. 4.8.

Значения δ_N на вращающихся электродах других конфигураций можно выразить общей формулой

$$\delta_N \approx K\omega^{-\alpha}, \quad (4.9)$$

где α обычно находится в пределах 0,5–0,8, в зависимости от типа электрода, а величину K находят экспериментально.

Для расчета значений δ_N в самых разнообразных условиях выведен ряд формул. В частности, на электроде, омываемом ламинарным потоком электролита,

$$\delta_N(x) \approx 2,95D^{1/3}\nu^{1/6}w^{-1/2}x^{1/2}, \quad (4.10)$$

где w — скорость потока, а x — расстояние от края электрода.

На внутренней поверхности цилиндрической трубы радиуса R

$$\delta_N(x) \approx 1,49 D^{1/3} R^{1/3} w^{-1/3} x^{1/3}, \quad (4.11)$$

где w — скорость потока вдоль оси трубы, а x — расстояние от входа потока в нее.

Для случая естественной конвекции на вертикальной пластине (при ламинарном потоке)

$$\delta_N(x) \approx K(D\nu x/g)^{1/4}, \quad (4.12)$$

где g — ускорение свободного падения, x — расстояние от нижнего края; величина K близка к 10 и определяется производной от плотности раствора по концентрации.

В случае выделения водорода толщина δ_N приблизительно пропорциональна квадратному корню из скорости выделения газа:

$$\delta_N(x) \approx (0,4 \dots 0,6) i(\text{H}_2)^{-1/2}, \quad (4.13)$$

если величина δ_N выражена в мкм, а плотность тока $i(\text{H}_2)$ — в А/см².

Большая часть приведенных выражений получена с помощью довольно сложных гидродинамических расчетов; пример такого расчета дается в п. 4.8.

4.3. ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК

Градиент концентрации dc/dx в диффузионном слое толщиной δ_N можно выразить как

$$dc/dx = (c_0 - c_s)/\delta_N, \quad (4.14)$$

где c_0 и c_s соответственно концентрации ионов в объеме и у поверхности электрода; это уравнение следует из постоянства dc/dx . Здесь не используются частные производные, так как рассматривается установившийся режим.

Плотность тока, которую обеспечивает такой градиент концентрации, составляет

$$i = nFD^*(c_0 - c_s)/\delta_N. \quad (4.15)$$

Для достижения более высокой плотности тока i поверхностная концентрация c_s должна уменьшаться вплоть до нуля. Отсюда следует, что при заданных c_0 и δ_N существует максимально возможная плотность тока i_d , соответствующая $c_s \rightarrow 0$:

$$i_d = nFD^*c_0/\delta_N. \quad (4.16)$$

Эта величина называется предельной плотностью тока. Ее существование установлено Э. Бруннером в 1903 г.

Разумеется, концентрация c_s до нуля не падает. Ее величину можно найти при любом заданном значении i из условия равенства

кинетического и диффузионного тока в стационарном состоянии:

$$kc_s \exp(anf\eta) = nFD^*(c_0 - c_s)/\delta_N. \quad (4.17)$$

Утверждение о том, что концентрация падает до нуля, означает только, что c_s мало по сравнению с c_0 .

Проще выразить c_s , пользуясь понятием предельного тока i_d : из системы уравнений (4.15) и (4.16) следует

$$c_s = c_0(1 - i/i_d). \quad (4.18)$$

Применяя понятие i_d , любое соотношение, в которое входит величина толщины диффузионного слоя, можно переформулировать в терминах предельного тока. С этой целью достаточно использовать выражение δ_N из (4.16), после чего могут быть получены формулы для i_d , соответствующие различным условиям проведения процесса. При этом получаются следующие выражения.

Для ламинарного потока жидкости между двумя плоскими электродами, расположенными на расстоянии h друг от друга:

$$i_d(x) \approx 0,98nFcD^{2/3}w^{1/3}h^{-1/3}x^{-1/3}, \quad (4.19)$$

где w — средняя скорость потока между плоскостями, а x — координата вдоль электродов. Эта формула дает предельную плотность тока в точке x ; очевидно, что $i_d(x)$ уменьшается по мере удаления от входа в канал. Для получения средней величины плотности тока этот результат следует умножить на 1,5 (при этом x будет общей длиной канала).

Для электрода, обтекаемого ламинарным потоком со скоростью w при вязкости ν :

$$i_d(x) \approx 0,34nFcD^{2/3}w^{1/2}\nu^{-1/6}x^{-1/2}; \quad (4.20)$$

в этом случае для средней скорости потока коэффициент удваивается.

Предельная плотность тока на ВДЭ в любой точке поверхности:

$$i_d = 0,6nFcD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}. \quad (4.21)$$

На вращающемся цилиндрическом электроде предельная плотность тока зависит от его радиуса r :

$$i_d \approx KnFc(D\nu)^{0,65}\omega^{0,7}r^{0,4}. \quad (4.22)$$

Средняя предельная плотность тока на вертикально расположенном электроде высотой h при естественной конвекции:

$$i_d \approx KnFcD^{0,75}[g/(\nu h)]^{0,25}. \quad (4.22')$$

Коэффициент K в двух последних случаях обычно варьируется в пределах 0,1–1. Для повышения точности его значение находят экспериментально для каждого данного электрода; символ g здесь, как принято, обозначает ускорение свободного падения.

В большинстве монографий и справочников приведенные формулы часто даются в виде соотношений между безразмерными критериями,

такими как критерии Нуссельта (Nu), Рейнольдса (Re) и Шмидта (Sc), часто применяемыми при анализе процессов массопередачи.

Величина i_d нередко определяет рабочую плотность тока в прикладных процессах. Электроосаждение обычно выполняется при плотности тока менее половины предельной, чаще при $i < 0,4i_d$. Это ограничение связано с тем, что при более высоком токе фронт роста осадка становится неустойчивым, что приводит к ускоренному росту выступов и общей шероховатости. Кроме того, в таких условиях начинается рост дендритов. Этот вопрос более подробно рассмотрен в гл. 8; здесь мы только отметим, что указанные эмпирические коэффициенты (0,5 или 0,4 от величины i_d) выводятся путем точного расчета распределения тока на электроде. В частности, из-за неравномерного распределения тока локальная величина i на некоторых участках электрода может оказаться существенно выше заданной средней величины и приблизиться к i_d .

Причиной локального повышения плотности тока может быть как неравномерное макрораспределение (в результате которого оказывается более нагруженным целый участок поверхности — например, близкий к аноду), так и неравномерное микрораспределение, в результате которого локальная плотность тока на микровыступе шероховатой поверхности окажется еще выше.

4.4. ДИФФУЗИОННОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Наличие прикатодного диффузионного слоя приводит, как мы видели, к снижению поверхностной концентрации реагирующих частиц. Кроме всего прочего, это приводит к изменению равновесного значения потенциала, в соответствии с уравнением Нернста. Это смещение ΔE_{eq} называется *концентрационным перенапряжением*. В общем случае величина равновесного потенциала, соответствующая изменившимся величинам концентраций ($c_{O(s)}$ и $c_{R(s)}$), составляет

$$E_{eq} = E_0 + [RT/(nF)] \ln(c_{O(s)}/c_{R(s)}). \quad (4.23)$$

В этом уравнении записаны концентрации (коэффициентами активности пренебрегаем). Уравнение (4.23) отличается от уравнения для первоначального значения равновесного потенциала

$$E_{eq(0)} = E_0 + [RT/(nF)] \ln(c_O/c_R). \quad (4.24)$$

Разница между этими величинами ΔE_{eq} и есть концентрационное перенапряжение:

$$\eta_c = \Delta E_{eq} = [RT/(nF)] \ln(c_R c_{O(s)}/c_O c_{R(s)}). \quad (4.25)$$

В случае электроосаждения металла это выражение упрощается и приводится к виду

$$\Delta E_c = \eta_c = [RT/(nF)] \ln(c_{O(s)}/c_O), \quad (4.26)$$

или еще проще

$$\eta_c = [RT/(nF)] \ln(c_s/c_0), \quad (4.26a)$$

где c_s и c_0 — соответственно приэлектродные и объемные концентрации разряжающихся ионов.

Причиной концентрационного перенапряжения является медленная диффузия ионов к электроду, поэтому его называют также *диффузионным перенапряжением* η_d . В общем случае существуют и другие причины концентрационных изменений; поэтому термин «концентрационное перенапряжение» является более общим, включая все эти случаи.

Еще одна форма уравнения (4.26) следует из (4.18):

$$\eta_d = [RT/(nF)] \ln(1 - i/i_d). \quad (4.27)$$

Таким образом, знание величины предельной плотности тока достаточно для определения диффузионного перенапряжения при заданной величине плотности тока. Значение i_d находят экспериментально. Если последнее уравнение записать в виде

$$i = i_d \{1 - \exp[nF\eta_d/(RT)]\}, \quad (4.28)$$

то можно видеть, что при высоком перенапряжении плотность тока достигает предельной величины i_d асимптотически, как это видно из рис. 4.3. Данное выражение, однако, нельзя рассматривать как вполне строгое, так как при высокой плотности тока происходит нагрев раствора, а также имеют место вклады миграции и конвекции.

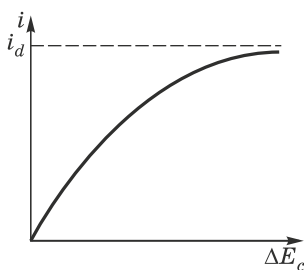


Рис. 4.3. Асимптотическое приближение к предельному току i_d

Из рисунка следует, что по мере приближения к предельной величине тока потенциал стремится к бесконечности, на практике же этот сдвиг потенциала приводит к появлению нового электрохимического процесса, соответствующего данной области потенциалов. В случае электроосаждения из водных растворов это обычно выделение водорода.

До сих пор мы рассматривали только процесс осаждения. Противоположный процесс, а именно медленное удаление продуктов электролиза (например, электрохимическое растворение металла анода)

можно рассмотреть тем же способом. В этом случае на аноде образуются новые вещества ($c_s > c_0$), и диффузионное перенапряжение составит

$$\eta_d = [RT/(nF)] \ln(1 + i/i_d). \quad (4.29)$$

Когда скорость анодного процесса достаточно высока, может быть достигнут предел растворимости получаемого продукта, и тогда на аноде образуется твердый осадок, препятствующий электрохимическому процессу. Это явление называется *солевой пассивацией*.

В заключение данного раздела необходимо подчеркнуть, что *концентрационное перенапряжение, в противоположность перенапряжению переноса заряда, является термодинамической величиной*: оно представляет собой смещение равновесного потенциала. Его зависимость от плотности тока является косвенной, так как непосредственной причиной является изменение концентрации реагента.

4.5. СМЕШАННАЯ КИНЕТИКА

Очень часто общая скорость электродного процесса зависит одновременно и от скорости переноса электронов на поверхности, и от скорости массопереноса в растворе. Процесс переноса заряда полностью определяет общую кинетику при малом смещении потенциала от равновесия; в этих условиях обеднение приэлектродного слоя по ионам минимально, и перенапряжение имеет чисто электрохимическую природу. С другой стороны, при высоких перенапряжениях, соответствующих плотности тока близкой к i_d , в суммарном процессе доминирует диффузионная кинетика; в области, приближающейся к предельному току, резко возрастает диффузионное перенапряжение. В промежуточной области оба вклада сравнимы (смешанная кинетика). Далее мы рассмотрим случай смешанной кинетики при электроосаждении.

Здесь будет удобно использовать следующие обозначения: $\exp[-\alpha nF\eta/(RT)] = f_1(\eta)$, а также $\exp[(1 - \alpha)nF\eta/(RT)] = f_2(\eta)$. Тогда зависимость парциальной катодной плотности тока от потенциала в уравнении Батлера–Фольмера (БФ) записывается как $i_c = i_0(c_s f_1/c_0)$, а парциальной анодной плотности тока как $i_a = i_0 f_2$. В целом уравнение БФ принимает вид

$$i = i_c - i_a = i_0(c_s f_1/c_0 - f_2). \quad (4.30)$$

С другой стороны, из (4.18) следует, что $c_s/c_0 = 1 - i/i_d$; сочетание двух последних выражений приводит к соотношению $i = i_0[(1 - i/i_d)f_1 - f_2]$, или, после простых преобразований, получаем

$$i = i_0(f_1 - f_2)/(1 + i_0 f_1/i_d). \quad (4.31)$$

Это соотношение очень полезно при анализе опытных данных для зависимости плотности тока от электродного потенциала. Действительно, в нем принимаются во внимание как прямой и обратный

процессы, так и наличие диффузионных ограничений скорости прямого процесса.

Подставив в (4.31) расшифровки величин f_1 и f_2 и взяв логарифмы от обеих частей уравнения, получаем

$$\ln i - \ln\{(1 - i/i_d) - \exp[nF\eta/(RT)]\} = \ln i_0 - \alpha nF\eta/(RT). \quad (4.32)$$

Эта формула позволяет найти величины i_0 и α при известной величине i_d и известной зависимости i от потенциала. При этом достаточно построить зависимость левой части уравнения от потенциала η ; пересечение графика этой функции с осью i дает $\ln i_0$, а наклон (угловой коэффициент) — величину $\alpha nF/(RT)$.

При высоких катодных (отрицательных) потенциалах экспоненциальное слагаемое $\exp(nF\eta/RT)$ становится пренебрежимо малым, и тогда (4.32) упрощается до

$$-\ln[i_d i/(i_d - i)] = \ln i_0 - \alpha nF\eta/(RT). \quad (4.33)$$

Из (4.33) следует полезное соотношение между предельным током i_d , кинетическим током $i_k = i_0 f_1$, определяемым для заданного потенциала уравнением БФ, и измеренной реальной величиной плотности тока i при том же потенциале:

$$1/i = 1/i_d + 1/i_k. \quad (4.34)$$

Необходимо подчеркнуть, что в этом уравнении i_k соответствует объемной концентрации ионов-реагентов c_0 , а не поверхностной c_s . Такое же соотношение получается, если рассмотреть общий процесс как двухстадийный с одинаковыми скоростями электрохимической и диффузионной стадий. В этом случае обратная величина скорости суммарного процесса равна сумме обратных величин скоростей стадий.

При подобном анализе бывает важным знать и величину поверхностной концентрации c_s , но непосредственно измерить ее довольно трудно. Конечно, когда скорость разряда велика, то поверхностная концентрация подчиняется уравнению Нернста; но это справедливо только при высокой плотности тока обмена: $i_0 \gg i$. В общем случае для катодного процесса электроосаждения:

$$c_s = c_0 \{\exp[nF\eta/(RT)] + i/i_0 \exp[\alpha nF\eta/(RT)]\}. \quad (4.35)$$

В это уравнение [2] входят только измеренные величины перенапряжения и плотности тока (наряду с i_0 и α), и оно показывает, что, действительно, при $i \ll i_0$ справедливо уравнение Нернста, т. е. реакция термодинамически обратима. В противном случае перенапряжение связано и с процессом переноса заряда. В случае смешанной кинетики суммарная величина η является суммой двух слагаемых:

$$\eta = \eta_e + \eta_c; \quad (4.36)$$

в данном случае при вычислении электрохимического перенапряжения следует учитывать приэлектродное изменение концентрации ионов-реагентов. В этих условиях величину η_c можно найти из уравнения (4.26а), в котором c_s определяется уравнением (4.35).

Поляризуемость в случае смешанной кинетики зависит от плотности тока; она уменьшается от значения $RT/(i_0 nF)$ при низкой плотности тока до значения $4RT/(\alpha i_d nF)$ при $i = 0,5 i_d$ (здесь предполагается, что $i_0 \ll i_d$), а затем возрастает, когда плотность тока приближается к предельной. Общая формула для этой зависимости, включая область вблизи равновесного потенциала, имеет вид

$$d\eta/di = [RT/(\alpha nF)] i_d / [i(i_d - i)]. \quad (4.37)$$

4.6. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК

При строгом расчете переноса заряда и массы в приэлектродной области необходим учет движения всех частиц, находящихся в растворе, — заряженных и незаряженных, как расходуемых на электроде, так и нерасходуемых, а также образующихся в результате электродных процессов.

Для ионов-реагентов, по аналогии с (4.3), получаем уравнение

$$-D_i dc_i/dx + D_i c_i z_i f d\varphi/dx = i/(nf), \quad (4.38)$$

для частиц, образуемых на электроде, в уравнении изменяется знак:

$$-D_i dc_i/dx + D_i c_i z_i f d\varphi/dx = -i/(nf). \quad (4.39)$$

Наконец, для частиц, не участвующих в электродном процессе, правая часть уравнения зануляется:

$$-D_i dc_i/dx + D_i c_i z_i f d\varphi/dx = 0. \quad (4.40)$$

Дополнив эту систему уравнений условием электронейтральности

$$\sum c_i z_i = 0, \quad (4.41)$$

можно из ее решения найти распределение концентраций у электрода, распределение потенциала и величину предельной плотности тока. Решение для случая низкой концентрации электроактивных частиц при избытке индифферентных ионов (фоновое электролита) показывает, что в таких условиях миграцией можно пренебречь (движение электроактивных ионов является чисто диффузионным), так как практически весь ток переносится ионами фона.

В случае бинарного ($z, -z$) электролита без фона уравнение (4.38) приводится к виду $d\varphi/dx = zf(d\ln c/dx)$, и, следовательно, $d\ln c/d\varphi = zf$. Подстановка полученного выражения для производной в (4.5) дает $D^* = 2D$. Это показывает, что миграция удваивает плотность тока по сравнению с чистой диффузией. В общем случае z_c -заряженных

катионов и z_a -заряженных анионов коэффициент пропорциональности между D^* и D равен

$$k = 1 + |z_c/z_a|. \quad (4.42)$$

Этот результат справедлив только для однокомпонентных электролитов без фона (в присутствии которого k уменьшается). Аналитическое решение при этом удается получить только в отдельных случаях, и вычисления при этом относительно просты. Для случая, когда и основной электролит, и фоновый состоят только из $|z|$ -зарядных ионов, аналитическое решение для коэффициента пропорциональности k дается соотношением

$$k = 2(1 + m)\{1 - [m/(m + 1)]^{1/2}\}, \quad (4.43)$$

где m — отношение концентрации фона к концентрации ионов-реагентов. Интересно, что k в этом уравнении не зависит от коэффициентов диффузии, так как данное явление имеет чисто электростатическую природу. Отметим также, что в таком приближении не учитывается неполная диссоциация электролита, которая может иметь место при высоких концентрациях и повлиять на результаты.

Особый интерес представляет случай, когда на электроде возникают новые ионы, что также влияет на скорость процесса в целом. Например, при катодном разряде аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ осаждается металлическое серебро, а освободившиеся анионы CN^- движутся от поверхности электрода в раствор. Наличие последнего процесса приводит к уменьшению предельного тока по сравнению с чисто диффузионным до значения, определяемого фактором 0,82.

В противоположность этому случаю при разряде катионов наблюдается увеличение предельного тока по сравнению с диффузионным. Интересным примером является осаждение никеля из ацетатных растворов. Самый простой электролит этого типа содержит только два типа частиц: NiAc^+ (далее обозначены индексом 1) и Ac^- (индекс 2). Соответствующие уравнения для этой системы таковы:

$$D_1(-dc_i/dx + c_1 fd\varphi/dx) = i/(2F), \quad (4.44)$$

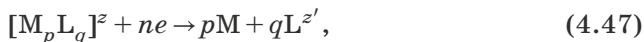
$$-(D_1 dc_i/dx + D_2 dc_2/dx) + D_1 c_1 fd\varphi/dx - D_2 c_2 fd\varphi/dx = 0. \quad (4.45)$$

Первое из этих уравнений записано только для никельсодержащих частиц, а второе — для обоих типов частиц. Учитывая условие электронейтральности и полагая $D_1 = D_2 = D$, можно записать

$$i = (2F^2/RT)D_1 c_1 fd\varphi/dx, \quad dc_i/dx = 0, \quad (4.46)$$

т. е. перенос электроактивных ионов осуществляется исключительно миграцией, а градиент концентрации равен нулю. Предельный ток стремится к бесконечности: в этом случае $d\ln c/d\varphi = 0$, и, следовательно, $D^* \rightarrow \infty$.

В более общем случае разряда z -зарядного комплекса $[M_p L_q]^z$ с z' -зарядным лигандом L



где $n = z - qz'$ и концентрация комплексных частиц равна c , аналогичная система уравнений (опять-таки при $D_1 = D_2 = D$) приводит к уравнению

$$i_d = nFDc(1 - z/z')/[\delta_N(1 - q)]. \quad (4.48)$$

Это выражение отличается от обычного уравнения (4.16) множителем $(1 - z/z')/(1 - q)$, который и показывает степень отклонения предельного тока в данном случае от обычного диффузионного. Если же коэффициент диффузии комплексных частиц D_1 отличается от такового для лигандов D_2 , то (4.48) переходит в уравнение

$$i_d = nFD_1c(1 - z/z')/[\delta_N(1 - qD_1/D_2)], \quad (4.49)$$

где δ_N — толщина диффузионного слоя Нернста (см. пп. 4.1–4.2).

В присутствии фонового электролита соответствующий результат будет промежуточным между (4.49) и (4.16).

Возрастание предельного тока в результате влияния электрического поля известно как *экзальтация миграционного тока*. Этот эффект заключается в увеличении миграционного потока данных ионов в присутствии дополнительно введенного вещества, которое восстанавливается параллельно основному процессу. Качественно это объясняется довольно просто: скорость миграции пропорциональна градиенту потенциала, а этот градиент определяется скоростью разряда всех сортов ионов.

Максимальное возрастание предельного тока основного процесса разряда z_c -зарядного катиона при параллельном восстановлении другого сорта катионов при общем анионе с зарядом z_a можно выразить как

$$i_d = i_d^0(1 + |z_c/z_a|). \quad (4.50)$$

Предельное значение i_d достигается, когда побочный процесс также идет на предельном токе. В присутствии фонового электролита возрастание предельного тока не столь велико. Очевидно, что если второй катион не разряжается (например, потенциал его разряда не достигнут), то его соль можно рассматривать как индифферентную (фон), и тогда эффекта экзальтации нет. Если же второй катион разряжается на предельном токе, то ситуация для обоих токов такая же, как в случае (4.42), и наблюдается максимальная экзальтация. В промежуточных случаях (когда один из токов не достиг предельного значения) наблюдается промежуточный результат.

Система уравнений (4.38)–(4.41) позволяет вычислить не только токи, но также падение потенциала в диффузионном слое (термин «омическое падение напряжения», который часто используют в таком

контексте, является некорректным, так как закон Ома в данном случае не соблюдается). Решение системы показывает, что скачок потенциала резко возрастает по мере приближения к предельному току. Математические выражения, описывающие указанные скачки потенциала, очень похожи на выражения для диффузионного перенапряжения; поэтому очень важно помнить, что в действительности мы имеем дело с двумя различными величинами. Диффузионное (или в общем случае концентрационное) перенапряжение имеет термодинамическую природу и зависит непосредственно от концентраций. В то же время «омическое» падение напряжения относится к электрическому полю в растворе и непосредственно зависит от плотности тока.

4.7. РОЛЬ ДИФфуЗИИ В РАЗРЯДЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ

Разряд комплексных частиц часто бывает осложнен наличием замедленных промежуточных стадий химической природы; эти процессы были рассмотрены в п. 3.10. Если этих процессов нет, то полагают, что имеет место равновесие

$$M^{z+}L_n \leftrightarrow M^{z+}L_k + (n-k)L. \quad (4.51)$$

Оно сохраняется и при протекании электрического тока; это означает, что отношение

$$K_k = [M^{z+}L_k][L]^{n-k} / [M^{z+}L_n] \quad (4.52)$$

остаётся постоянным в ходе всего процесса восстановления как в электролите, так и на поверхности электрода, где концентрация реагирующих частиц $[M^{z+}L_n]$ понижена в результате диффузионных ограничений:

$$[M^{z+}L_k]_s = [M^{z+}L_k]_0(1 - i/i_d), \quad (4.53)$$

или

$$[M^{z+}L_k]_s = K_k [M^{z+}L_k][L]^{k-n}(1 - i/i_d). \quad (4.54)$$

Подстановка этих выражений в (3.66) даёт после простых преобразований уравнение

$$i/(1 - i/i_d) = i_0 K_k [M^{z+}L_k][L]^{k-n} \exp[-\alpha z f(E - E_{eq})]. \quad (4.55)$$

Отсюда следует, что если выполнить серию измерений плотности тока i при постоянной величине E , но при разных $[L]$, то величина $\ln[i/(1 - i/i_d)]$ линейно зависит от $\ln[L]$ с угловым коэффициентом $(k - n)$.

В частности, при $k = n$ плотность тока i не зависит от $[L]$. Такая независимость, следовательно, указывает на то, что преобладающий комплекс является одновременно и электроактивным. Именно в этом случае (3.68) переходит в уравнение (3.69), которое мы здесь повторим:

$$\partial \ln i_0 / \partial \ln [L] = \alpha n. \quad (4.56)$$

Это уравнение позволяет найти электрохимические параметры по измерениям плотности тока обмена при различных концентрациях лиганда.

Если, однако, имеется предшествующая или последующая замедленная химическая стадия, то баланс нарушается, и приведенные соотношения перестают быть верными.

Как указывалось выше (п. 4.6), если при разряде комплексов на катоде образуются отрицательно заряженные лиганды, это может сильно повлиять на величину предельного тока разряда. Влияние зависит от соотношения концентраций основного электролита и фона.

4.8. ДИФФУЗИОННЫЙ СЛОЙ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Экспериментально установлено, что при движении твердого тела в жидкости возникает *пограничный слой*, представляющий собой прилегающий к твердой поверхности слой жидкости, в котором имеется градиент скорости жидкости. Это связано с тем, что жидкость, непосредственно соприкасающаяся с твердой поверхностью, движется вместе с ней, а при удалении от нее скорость падает. Это явление открыл Л. Прандтль в 1904 г. В случае вращающегося дискового электрода (ВДЭ, см. рис. 4.2) жидкость вблизи твердой поверхности вращается вместе с электродом, однако это вращение в результате действия сил вязкости постепенно затухает по мере удаления от поверхности. Толщина пограничного слоя Прандтля δ_{Pr} на ВДЭ постоянна по всей поверхности и равна, как показывают гидродинамические расчеты, величине

$$\delta_{Pr} \approx 3,6\nu^{1/2}\omega^{-1/2}, \quad (4.57)$$

где ν — коэффициент вязкости, ω — угловая скорость вращения.

Очевидно, что слой Прандтля не имеет резкой границы со стороны жидкости; выражение (4.57) дает лишь расстояние, на котором скорость падает примерно в 10 раз.

Независимость δ_{Pr} от расстояния от оси является уникальным свойством ВДЭ. В других случаях эта толщина зависит от скорости потока и от расстояния x от точки набегания потока на поверхность:

$$\delta_{Pr} = \text{const} \cdot \nu^{1/2} w^{-1/2} x^{1/2}. \quad (4.58)$$

Для ВДЭ эту точку можно отождествить с центром диска, и тогда $x = r$; кроме того, скорость на поверхности диска равна $w = \omega r$. Подстановка этих величин в (4.58) непосредственно приводит к (4.57). Можно сказать, что изменение x компенсируется соответствующим изменением r .

Очень важно подчеркнуть, что пограничный слой не идентичен диффузионному слою! В то время как первый характеризуется градиентом скорости, во втором изменяется концентрация ионов

электролита. В общем случае их толщины различны, хотя отношение толщин $\delta_N/\delta_{\text{пр}}$ постоянно для данного раствора и данной температуры; как правило, δ_N в несколько раз меньше, чем $\delta_{\text{пр}}$.

Для нахождения величины δ_N на ВДЭ нужно решить уравнение конвективной диффузии. В простейшем случае и для установившегося режима ($\partial c/\partial t = 0$) это уравнение можно записать в виде

$$Dd^2c/dz^2 = w(z)dc/dz. \quad (4.59)$$

При этом здесь мы пренебрегаем радиальной составляющей скорости w ; z — расстояние вдоль оси. Функция $w(z)$ известна из гидродинамики; вблизи электрода она имеет вид

$$w(z) \approx -0,5\omega^{3/2}\nu^{-1/2}z^2 \quad (4.60)$$

(знак «минус» связан с тем, что ось z направлена от электрода, а скорость w — к электроду).

Подстановка (4.60) в (4.59) дает после первого интегрирования dc/dz как функцию z (ее вид показан на рис. 4.4). При малых z

$$dc/dz \approx 0,61D^{-1/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}(c_0 - c_s), \quad (4.61)$$

причем эта величина мало меняется по мере удаления от поверхности. Это позволяет определить толщину диффузионного слоя экстраполяцией полученной линейной зависимости $c(z)$ до оси z . Тогда (4.61) приводит к формуле, которую впервые вывел В. Г. Левич [3] в 1942 г.:

$$\delta_N \approx 1,62D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}. \quad (4.62)$$

Позднее более строгие расчеты [4] дали несколько отличающийся коэффициент пропорциональности, близкий к 1,7, как это записано в уравнении (4.8). Эксперимент показывает, что на реальных ВДЭ коэффициент находится обычно между этими двумя значениями. Очевидно, что при этом поверхность диска должна быть очень гладкой, по крайней мере, амплитуда шероховатости должна быть

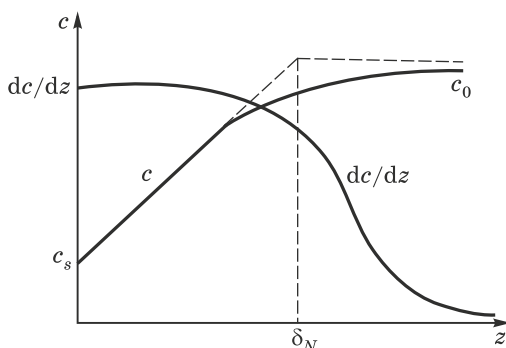


Рис. 4.4. Концентрация c и градиент концентрации dc/dz электроактивных частиц в зависимости от z на вращающемся дисковом электроде

много меньше δ_N . Кроме того, коэффициент несколько зависит от эксцентриситета диска. Наконец, в теории диск рассматривается как расположенный в центре бесконечной плоскости, поэтому реальный электрод должен иметь вид, близкий к показанному на рис. 4.5.

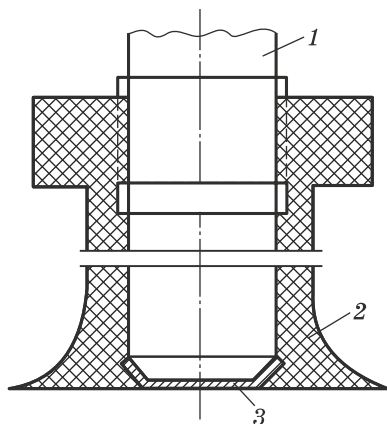


Рис. 4.5. Вращающийся дисковый электрод со сменным образцом:
1 — вал, 2 — изоляция, 3 — рабочий электрод

Разделив (4.62) на (4.57), получаем весьма общую формулу

$$\delta_N/\delta_{Pr} \approx 0,5(D/\nu)^{1/3}, \quad (4.63)$$

которая справедлива не только для ВДЭ, но и для многих других конфигураций электрода. В водных растворах это соотношение соответствует примерно формуле $\delta_N \approx 0,1\delta_{Pr}$. Таким образом, диффузионный слой при конвективной диффузии действительно значительно тоньше гидродинамического пограничного слоя.

Формула Левича показывает, что диффузионный слой на ВДЭ имеет одинаковую толщину по всей поверхности; другими словами, конвективная диффузия происходит равномерно по всей поверхности. Это особенное свойство ВДЭ часто трактуют как равнодоступность всех его точек для электродной реакции. Необходимо, однако, подчеркнуть, что постоянство толщины диффузионного слоя не влечет за собой равномерности распределения тока. Идеально равномерное распределение тока на ВДЭ наблюдается только на предельном диффузионном токе или в присутствии большого избытка постороннего (индифферентного) электролита. В других условиях плотность тока в центре диска может быть много меньше, чем на периферии (гл. 7).

ВДЭ помогает установить, действительно ли наблюдаемый предельный ток имеет диффузионную природу; для этого достаточно отложить величины i в зависимости от $\omega^{1/2}$. В случае чисто диффузионного тока эта функция линейна, так как плотность тока i_d пропорциональна $1/\delta_N$. Если же скорость процесса лимитируется не только диффузией, то плотность тока слабее зависит от скорости вращения.

Вращающийся дисковый электрод, кроме того, позволяет найти величину кинетической плотности тока, т. е. скорости электрохимического процесса в отсутствие диффузионных ограничений, которая соответствует уравнениям БФ или Тафеля при заданном потенциале. Для этого достаточно выполнить измерения i при разных скоростях вращения электрода ω (но при постоянном перенапряжении) и построить зависимость $1/i$ от $\omega^{-1/2}$. В случае процесса первого порядка

$$i/i_{kin} = c_s/c_0 = (1 - i/i_d) = 1 - ki\omega^{-1/2}, \quad (4.64)$$

поэтому при $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ имеем $i \rightarrow i_{kin} = i_0 \exp(-\alpha n f \eta)$. Следовательно, экстраполяцией при $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ (рис. 4.6) можно найти кинетический ток, а также величины i_0 и α , если выполнить такие измерения при нескольких перенапряжениях.

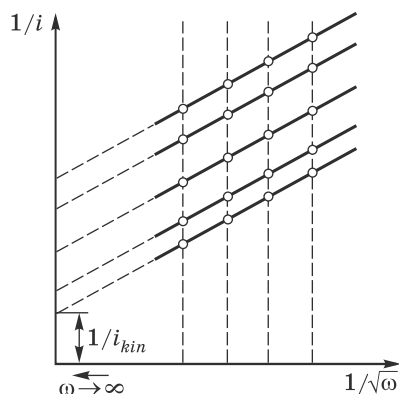


Рис. 4.6. Определение кинетической плотности тока (i_{kin}) путем экстраполяции при $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$

Изложенный метод успешно применяется с 1950-х гг., когда он был впервые предложен А. Фрумкиным и Г. Тедорадзе [5].

Вращающийся электрод является не только очень удобным инструментом для изучения массопередачи в электродных процессах. Применяя ВДЭ при высокой скорости вращения, можно достичь скоростей электроосаждения и других электродных процессов, труднодостижимых другими методами. Сконструированы специальные типы ВДЭ, приспособленные для исследований структуры и свойств гальванопокрытий, получаемых в таких экстремальных условиях, например, со съёмным образцом, как показано на рис. 4.5. Иногда более удобным является применение вращающихся цилиндрических электродов (рис. 4.7); осажденную фольгу можно разрезать вдоль образующей и разогнуть на плоскости для выполнения последующих измерений.

Очень полезную конструкцию ВДЭ с малой рабочей поверхностью изобрел Р. Бек в 1968 г. [6]. Такой ВДЭ представляет собой металлическую проволоку, запрессованную в тефлон; рабочей поверхностью

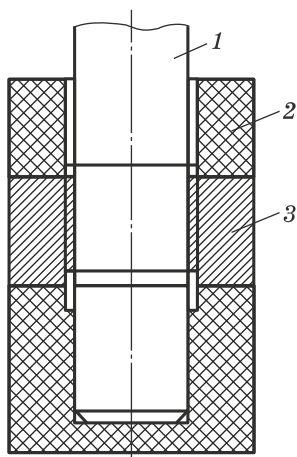


Рис. 4.7. Вращающийся цилиндрический электрод: 1 — вал, 2 — изоляция, 3 — рабочий электрод

является срезанный конец проволоки, причем операция среза (вместе с тefлоновой изоляцией) периодически повторяется. Срезание производится рубиновым ножом *in situ*, непосредственно в ходе эксперимента. Эта конструкция является твердотельным аналогом капаящего ртутного электрода, применяемого в полярографии.

При изучении промежуточных продуктов, образуемых в много-стадийных процессах, успешно применяется вращающийся дисковый электрод с кольцом (*ring-disc electrode*), состоящий из обычного ВДЭ, окруженного кольцевым электродом, отделенным от диска тонким изолирующим слоем (рис. 4.8). Потенциалы на диске и на кольце задаются независимо друг от друга. Эта конструкция позволяет детектировать промежуточные вещества, генерируемые на кольце и отбрасываемые радиальной конвекцией на диск.

Ключевой характеристикой электрода с диском является его *коэффициент эффективности* N , представляющий собой максимальную долю промежуточного продукта (интермедиата), которая может быть зафиксирована на диске. Эта величина зависит от геометрии электрода, а именно от радиуса диска R_1 , а также внутреннего и внешнего радиусов кольца R_2 и R_3 . Для различных модификаций такого электрода отношение R_2/R_1 лежит в пределах от 1,04 до 1,10, а отношение R_3/R_2 — от 1,2 до 1,4. В этих условиях N составляет 0,30–0,45; эту величину можно рассчитать по эмпирической формуле

$$N \approx 0,77(R_1/R_2)(R_3/R_2 - 1)^{1/2}. \quad (4.65)$$

Если интермедиат является нестабильным, его доля меньше коэффициента эффективности N и снижается при ускорении превращения интермедиата в устойчивый продукт.

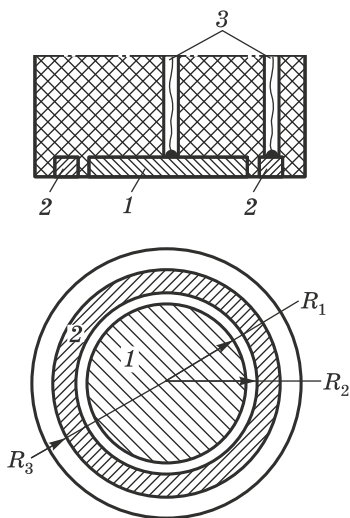


Рис. 4.8. Вращающийся дисковый электрод с кольцом:

1 — вал,
2 — изоляция, 3 — рабочий электрод

Примером использования этого электрохимического метода является исследование двустадийной природы процесса восстановления ионов Cu^{2+} до металлической меди. Промежуточные ионы Cu^+ регистрируются на диске при его потенциале $+0,65 \text{ В}$, когда имеет место их обратное окисление. Измерение величины этого анодного тока подтвердило существование относительно устойчивых ионов Cu^+ . Позднее (правда, другим методом) была измерена и скорость быстрой стадии $\text{Cu}^+ + e \leftrightarrow \text{Cu}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. — М.: Изд-во АН СССР, 1956.
2. Гамбург Ю. Д. *Электрохимия* **38**, 1273 (2002).
3. Levich V. G. *Acta Physicochimica URSS* **17**, 257 (1942).
4. Gregory D. P., Riddiford A. C. *J. Chem. Soc.* 3756 (1956).
5. Frumkin A. N., Tedoradse G. A. *Zeitschrift für Elektrochemie* **62**, 251(1958).
6. Бек Р. Ю., Лаврова Т. А. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* **14**, № 7, 1429 (1971).

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

В процессе электроосаждения ионы металла восстанавливаются на поверхности основы, при этом образуются адсорбированные атомы, которые диффундируют по этой поверхности. При этом они контактируют с другими такими же адатомами, образуя атомные кластеры, которые могут быть устойчивыми или неустойчивыми. Неустойчивые кластеры распадаются, в то время как устойчивые (стабильные) способны расти, присоединяя новые атомы и в итоге образуя сплошной слой.

Принято считать нуклеацию (образование зародышей) и рост кристаллов последовательными стадиями фазового перехода; однако с феноменологической точки зрения их нельзя строго разделить: действительно, стадия здесь только одна. Если рассмотреть критический зародыш, то происшедшее присоединение последней частицы относилось к нуклеации, в то время как аналогичное присоединение следующего атома относится уже к росту кристалла.

Тем не менее отдельный анализ двух указанных стадий (докритической и закритической) удобен из-за возможности термодинамического анализа первой из них. Последующий рост протекает уже по законам макроскопической кинетики, и в критической точке необходимо «сшивание» получаемых решений. Общепринятое разделение возможно потому, что вплоть до критических размеров функция распределения зародышей по размерам близка к равновесной: $Z(r) = Z_0$. При больших размерах, однако, система отклоняется от равновесного состояния, $Z/Z_0 \rightarrow 0$, и поэтому термодинамика для процесса роста кристалла уже неприменима.

Основным объектом при дальнейшем рассмотрении будет металлический кластер α_g , состоящий из некоторого количества атомов g . В данном контексте все эти кластеры (не только критические) мы будем называть зародышами. Рост этих кластеров, начиная от моноатомных α_1 , вплоть до закритических, как предполагается, происходит как последовательность элементарных процессов $\alpha_g + \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_{g+1}$. Таким образом, зародыш α_g может возникнуть только одним путем: в результате присоединения одной частицы (атома) к кластеру α_{g-1} . Другие

механизмы, например, $\alpha_{g-m} + \alpha_m \leftrightarrow \alpha_g$ ($1 < m < g - 1$) предполагаются маловероятными, и ими пренебрегают.

5.2. ГОМОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ

Изменение свободной энергии при образовании трехмерного зародыша ΔG_3 внутри гомогенной фазы равно

$$\Delta G_3 = \sigma S - \Delta\mu V/V_m, \quad (5.1)$$

где S и V соответственно площадь поверхности и объем кластера, V_m — молярный объем металла, σ — удельная поверхностная энергия, $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала (молярной свободной энергии) при фазовом переходе; σS при этом является затратой энергии на образование новой межфазной поверхности, а $\Delta\mu V/V_m$ — изменением энергии при образовании объема новой фазы. При сферической форме кластера с радиусом r его площадь и объем равны $S = 4\pi r^2$ и $V = 4\pi r^3/3$ соответственно, поэтому для однородной поверхности ($\sigma = \text{const}$) получаем соотношение

$$\Delta G_3 = 4\pi r^2 \sigma - (4\pi/3) r^3 \Delta\mu/V_m. \quad (5.2)$$

В электрохимических процессах $\Delta\mu$ определяется величиной приложенного перенапряжения η : $\Delta\mu = zF\eta$.

Дифференцирование ΔG_3 по r показывает наличие максимума энергии при радиусе кластера, равном

$$r = r_c = 2\sigma V_m / \Delta\mu. \quad (5.3)$$

Кластер с таким радиусом называется *критическим зародышем* (обозначается индексом «с»). Для нахождения этого радиуса в формулу (5.3) подставляют соответствующую величину $\Delta\mu$, связанную с перенапряжением η как $\eta = \Delta\mu/(zF)$. Объем критического зародыша равен

$$V_c = (32\pi/3) \sigma^3 V_m^3 / \Delta\mu^3, \quad (5.4)$$

а величина ΔG_c , определяемая из (5.2), равна

$$\Delta G_c = (16\pi/3) \sigma^3 V_m^2 / \Delta\mu^2. \quad (5.5)$$

Критический зародыш находится в термодинамическом равновесии с окружающей его фазой, докритические (субкритические) с большой вероятностью растворяются, закритические, напротив, растут.

Вид зависимости ΔG_3 от r показан на рис. 5.1. В окрестности точки r_c эта функция аппроксимируется выражением

$$\Delta G_3 = (4\pi/3) r_c^2 \sigma - 4\pi (r - r_c)^2. \quad (5.6)$$

Эта же формула, если ее выразить не через радиус зародыша r , а через число атомов в нем g , принимает вид

$$\Delta G_3 = \Delta G_c - (ze\eta/6g_c)(g - g_c)^2, \quad (5.6a)$$

где g_c — число атомов в зародыше критического размера.

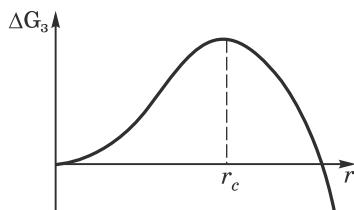


Рис. 5.1. Энергия образования зародыша ΔG_3 как функция его радиуса r

Выражение (5.3) справедливо для кластеров любой формы, но в общем случае оно зависит от кристаллографических индексов соответствующей грани. Знание этой зависимости позволяет вычислить равновесную форму кристалла из условия минимума суммарной поверхностной энергии. Решение этой задачи приводит к хорошо известному *правилу Вульфа*, которое является обобщением соотношения (5.3): $h_i = \text{const} = 2\sigma_i V_m / \Delta\mu$, где σ_i — поверхностная энергия i -й грани, а h_i — расстояние от нее до некоторой характерной точки внутри кристалла, называемой его центром. Равновесная форма кристалла состоит из набора плоских поверхностей с низкими индексами Миллера. Площади этих граней резко уменьшаются с увеличением индексов, и реальная равновесная форма, наряду с плоскими гранями, содержит сопрягающие их закругления. Для нас важно, что равновесная форма отличается от формы растущего кристалла: *последняя определяется соотношением не между энергиями, а между скоростями роста граней*. Это приводит к некоторому аналогу правила Вульфа, справедливому для формы роста. Соображения такого рода могут быть полезны при анализе (на микроскопическом уровне) морфологии поверхности гальванопокрытий.

Уравнения (5.4)–(5.6) остаются справедливыми и для ограненных кристаллов, но при других значениях численного коэффициента, который зависит от типа огранки.

Заметим, что $V_m / \Delta\mu = v / (z\eta)$ и что $\Delta G_c = V_c \Delta\mu / (2V_m) = \sigma S_c / 3$, где $v = V_m / N_A$ — объем на один атом в кластере, а S_c — суммарная площадь поверхности критического кластера. Эти выражения имеют весьма общее значение.

В случае достаточно малых кластеров удобнее пользоваться не их размерами, а количеством атомов в кластерах g . Очевидно, что критическая величина g_c равна $g_c = V_c / v = V_c N_A / V_m$, и, используя (5.4), получаем (с теми же соображениями относительно коэффициента пропорциональности, которые были сформулированы выше):

$$g_c = (32\pi/3)(\sigma v^{2/3} e^{-1})^3 / (z\eta)^3. \quad (5.7)$$

Весьма общим является соотношение между g_c и энергией критического зародыша

$$\Delta G_c = 0,5ze\eta g_c, \quad (5.8)$$

причем коэффициент $1/2$ не зависит от формы зародыша и всех других условий, таких как природа металла, электрохимические условия, присутствие инородной подложки (гетерогенная нуклеация) и т. д.

Уравнение (5.7) позволяет определить число атомов в критическом зародыше при заданном перенапряжении η ; численные значения (в вольтах) сомножителя $\gamma = (\sigma v^{2/3}/e)$ в этом уравнении для нескольких металлов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Приблизительные значения величины
 $\gamma = \sigma v^{2/3} e^{-1}$ [В] **для различных металлов**
при комнатной температуре

Металл	γ	Металл	γ	Металл	γ
Ag	0,38	Fe	0,59	Pd	0,60
Au	0,50	Hg	0,27	Pt	0,70
Bi	0,27	In	0,28	Re	0,94
Cd	0,29	Mn	0,56	Rh	0,72
Co	0,57	Mo	0,82	Sn	0,34
Cr	0,49	Ni	0,58	W	0,98
Cu	0,45	Pb	0,30	Zn	0,32

5.3. ГЕТЕРОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ

5.3.1. Трехмерная нуклеация

Особый интерес для электрокристаллизации имеет гетерогенное образование зародышей на твердой поверхности. Сферический кластер в этом случае приобретает форму сферического сегмента, имеющего общую круговую границу с инородной подложкой; радиус этого круга (рис. 5.2) равен $r \sin \alpha$, где α — краевой угол.

Как следует из геометрических соображений, объем такого кластера равен

$$V_{het} = (\pi r^3/3)(1 - \cos \alpha)^2(2 + \cos \alpha) = V_{hom}(1/2 - 3/4 \cos \alpha + 1/4 \cos^3 \alpha), \quad (5.9)$$

где $V_{hom} = (4\pi/3)r^3$ — объем соответствующего гомогенного зародыша. Множитель в скобках в правой части (5.9) всегда меньше единицы. Стоит отметить, что выражение, аналогичное (5.9), можно записать и для энергии критического кластера такой же формы:

$$(\Delta G_c)_{het} = (\Delta G_c)_{hom}(1/2 - 3/4 \cos \alpha + 1/4 \cos^3 \alpha). \quad (5.10)$$

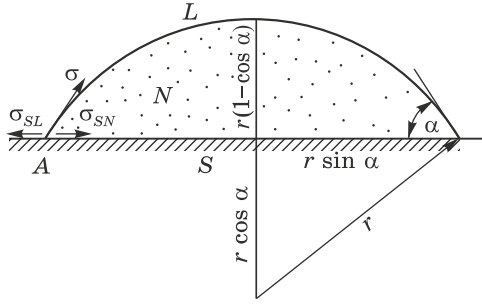


Рис. 5.2. Нуклеация на инородной подложке: S — подложка (субстрат), N — зародыш, L — жидкость (раствор), σ — удельная поверхностная энергия на границе зародыш–раствор, σ_{SN} — удельная поверхностная энергия на границе зародыш–подложка, σ_{SL} — удельная поверхностная энергия на границе подложка–раствор, α — краевой угол

Покажем, что это действительно так. Суммарная величина ΔG_c в этом случае состоит из трех компонентов. Объемный выигрыш энергии, как и в (5.2), равен $\Delta G_c(1) = (4\pi/3)r^3(1/2 - 3/4 \cos \alpha + 1/4 \cos^3 \alpha)\Delta\mu/V_m$. Расход же энергии на образование поверхности на этот раз состоит из двух частей: одна — на образование границы с жидкой фазой, вторая — на образование границы с основой.

Площадь первой из этих границ есть $2\pi r^2(1 - \cos \alpha)$, соответствующая удельная поверхностная энергия между зародышем и раствором идентична величине σ в (5.2); поэтому рассматриваемая часть энергии составляет $\Delta G_c(2) = 2\pi r^2(1 - \cos \alpha)\sigma$. Аналогичный анализ для второй из границ дает $\Delta G_c(3) = \pi r^2 \sin^2 \alpha(\sigma_{SN} - \sigma_{SL})$; выражение в скобках соответствует замене границы подложка–раствор с поверхностной энергией σ_{SL} новой границей подложка–кристалл с энергией σ_{SN} (объяснения обозначений даны в подписи к рис. 5.2).

Суммируя все эти части, для общей энергии получаем $(\Delta G_c)_{het} = \Delta G_c(1) + \Delta G_c(2) + \Delta G_c(3)$, или

$$(\Delta G_c)_{het} = (4\pi/3)r^3(1/2 - 3/4 \cos \alpha + 1/4 \cos^3 \alpha)\Delta\mu/V_m + 2\pi r^2(1 - \cos \alpha)\sigma + \pi r^2 \sin^2 \alpha(\sigma_{SN} - \sigma_{SL}). \quad (5.11)$$

При этом, как видно из рис. 5.2, механическое равновесие в точке A приводит к равенству

$$\cos \alpha = (\sigma_{SN} - \sigma_{SL})/\sigma. \quad (5.12)$$

Сочетание (5.11) и (5.12) непосредственно приводит к (5.10). Таким образом, различие в описании гомогенной и гетерогенной нуклеации можно свести к одному-единственному множителю $\Phi < 1$:

$$\Phi = V_{het}/V_{hom} = g_{het}/g_{hom}. \quad (5.13)$$

Например, (5.7) можно переписать как

$$g_c = (32\pi/3)v^2(\sigma/ze\eta)^3\varphi, \quad (5.14)$$

в то время как (5.8) остается справедливым без всяких изменений.

Величину φ часто выражают через энергию адгезии σ_S , которая равна

$$\sigma_S = \sigma - \sigma_{SN} + \sigma_{SL}, \quad (5.15)$$

и еще одну удобную величину, обозначаемую $\Delta\sigma$ и определяемую как

$$\Delta\sigma = 2\sigma - \sigma_S. \quad (5.16)$$

В этих обозначениях

$$\Phi = \Delta\sigma/2\sigma = 1 - \sigma_S/2\sigma, \quad (5.17)$$

и тогда

$$\Delta G_{het} = (\Delta\sigma/2\sigma)(16\pi/3)\sigma^3 V_m^2/\Delta\mu^2 = (8\pi/3)\sigma^2 \Delta\sigma V_m^2/\Delta\mu^2, \quad (5.18)$$

$$g_c = (16\pi/3)v^2\sigma^2\Delta\sigma/(ze\eta)^3. \quad (5.19)$$

Как показано в п. 5.2, коэффициент $16\pi/3$ относится к сферической поверхности, а в случае ограненной поверхности он несколько изменяется. Например, если критический зародыш имеет форму параллелепипеда, стоящего на квадратном основании, его высота равна $2v\Delta\sigma/(ze\eta)$, а сторона основания $4v\sigma/(ze\eta)$; поэтому объем зародыша равен $V_{het} = 32v^3\sigma^2\Delta\sigma/(ze\eta)^3$, откуда, учитывая, что $g_c = V_{het}/v$, получаем

$$g_c = 32v^2\sigma^2\Delta\sigma/(ze\eta)^3. \quad (5.20)$$

Итак, мы выразили число атомов в критическом зародыше через удельные поверхностные энергии и перенапряжение. Уравнения этого типа справедливы во всех случаях трехмерной нуклеации.

Еще одно полезное соотношение можно получить, сравнивая (5.4) и (5.5). Дифференцирование (5.5) дает

$$d(\Delta G_c)/d\mu = -V_c, \quad (5.21)$$

и, следовательно,

$$g_c = -zed(\Delta G_c)/d\eta. \quad (5.22)$$

Это уравнение обладает очень большой общностью, так как может применяться как для гомогенной, так и для гетерогенной нуклеации, и притом независимо от размера зародыша [1].

5.3.2. Двумерная нуклеация

При высоких перенапряжениях и/или значительной энергии адгезии высота сферического сегмента на рис. 5.2 может стать равной

или меньше атомного размера $v^{1/3}$. Это соответствует ситуации, когда зародыш становится двумерным. Изменение объемной части энергии в этом случае равно $\Delta\mu V/V_m = \pi r^2 a \Delta\mu/V_m$, где a — размер атома. В то же время изменение поверхностной энергии составляет $\pi r^2 \Delta\sigma$ (вследствие замены границы подложка–раствор на границу кластер–раствор). Следует добавить и третье слагаемое — краевую энергию периметра зародыша, равную $2\pi r a \sigma$. В итоге для энергии двумерного кластера ΔG_2 получается

$$\Delta G_2 = -\pi r^2 a \Delta\mu/V_m + \pi r^2 \Delta\sigma + 2\pi r a \sigma. \quad (5.23)$$

Относительно последнего слагаемого нужно заметить, что его следовало бы учитывать и при гетерогенной трехмерной нуклеации, но тогда его вклад пренебрежимо мал.

Значение ΔG_2 максимально при радиусе зародыша, равном

$$r_c = \sigma/(\Delta\mu/V_m - \Delta\sigma/a), \quad (5.24)$$

и составляет

$$\Delta G_2 = \pi \sigma^2 a (\Delta\mu/V_m - \Delta\sigma/a). \quad (5.25)$$

Эти же величины можно выразить в другой форме, используя величину площади s , занимаемой на поверхности одним атомом, и перенапряжение η :

$$r_c = \sigma v / (n e \eta - \Delta\sigma s), \quad (5.26)$$

$$\Delta G_2 = \pi \sigma^2 s^2 / (n e \eta - \Delta\sigma s). \quad (5.27)$$

При двумерной нуклеации часто используют «исправленное» значение разницы химических потенциалов частиц в растворе и в кластере: $\Delta\mu^* = N_A (n e \eta - \Delta\sigma s)$ вместо обычного $\Delta\mu = N_A (n e \eta)$. Это позволяет перейти к более простой форме записи двух последних формул: $r_c = \sigma V_m / \Delta\mu^*$ и $\Delta G_2 = \pi \sigma^2 a V_m / \Delta\mu^*$, или $\Delta G_2 = g \Delta\mu^* / N_A$.

Наконец, необходимо отметить, что при гетерогенной нуклеации поверхность может быть неоднородной: она содержит ступени, углы, изломы, включения и т. д.; все эти несовершенства влияют на процессы нуклеации, так как образуют места с повышенной вероятностью образования зародыша [2, 3].

5.4. МЕХАНИЗМЫ НУКЛЕАЦИИ

Изложенные результаты показывают, что *гетерогенная* нуклеация возможна только в специфических условиях. Если $\Delta\sigma \leq 0$, то она может иметь место только при $\Delta\mu > -\Delta\sigma/a$ и происходит по двумерному механизму. В данном случае образование зародышей возможно при потенциалах положительнее равновесного: $-\Delta\sigma/a < \Delta\mu < 0$; это явление называется субпотенциальным осаждением (чаще используется английский термин *underpotential deposition*, или *upd*).

При $\Delta\sigma > 0$ нуклеация возможна, лишь если $\Delta\mu < 0$. При малых перенапряжениях образуются трехмерные зародыши, по мере роста пересыщения (перенапряжения) они становятся все более плоскими вплоть до $\Delta\mu = 2\Delta\sigma/a$, когда начинается двумерная нуклеация.

Эти выводы соответствуют классификации механизмов гетерогенной нуклеации, согласно которой рассматриваются три типа процессов зарождения.

1. *Механизм Фольмера–Вебера*, при котором адгезия является слабой ($\Delta\sigma > 0$) и соблюдается условие $0 < \Delta\mu < 2\Delta\sigma/a$. При этом типе роста имеет место трехмерная нуклеация, после чего растут дискретные островки вплоть до их слияния. Работа образования зародышей при этом относительно велика, и поэтому особенно велико влияние факторов, снижающих эту работу: несовершенств поверхности основы и адсорбции примесей. При $\Delta\mu > 2\Delta\sigma/a$ имеет место двумерная нуклеация.

2. *Механизм Франка–Ван-дер-Мерве*, напротив, имеет место при сильной адгезии ($\Delta\sigma \leq 0$, $\Delta\mu > -\Delta\sigma/a$). При этом механизме образуются двумерные зародыши, которые разрастаются до монослоя, поверх которого образуются новые зародыши. Этот механизм характерен, например, для кристаллизации металла на подложке из того же металла.

3. *Механизм Странского–Крастанова* состоит в следующем. Вначале происходит двумерная нуклеация с образованием одного или нескольких монослоев новой фазы, а далее образуются трехмерные зародыши. Этот случай наблюдается, когда в тонких слоях $\Delta\sigma \leq 0$, в то время как толстые слои отличаются меньшей адгезией: $\Delta\sigma > 0$.

Все три механизма наблюдались экспериментально. От механизма нуклеации зависит не только структура осадка, но и наличие кристаллографического соответствия основа–осадок (эпитаксия).

5.5. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При высоких перенапряжениях (пересыщениях) количество атомов в критическом зародыше g_c становится малым, и это требует нового подхода к данному предмету, так как величины σ , $\Delta\sigma$, а также $\Delta\mu$ в атомарном масштабе теряют свой обычный смысл. Это одна из особенностей электрохимической кристаллизации, так как для нее характерны сильно неравновесные условия.

По этой причине более правильно выражать перечисленные величины через межатомные взаимодействия и рассчитывать общие энергии, соответствующие различным конфигурациям кластеров. Дополнительно к этому необходимо учитывать взаимодействие не только с ближайшими, но и со следующими соседями. Площадь поверхности, размер и объем кластеров должны быть выражены через число атомов в них g ; так, объем пропорционален g ,

а поверхность и радиус пропорциональны соответственно $g^{2/3}$ и $g^{1/3}$.

Такие расчеты [4] показали, что полученные нами выше результаты остаются в основных чертах справедливыми вплоть до самых мелких кластеров. Необходима лишь некоторая коррекция численных коэффициентов в связи с отличиями энергетических характеристик мелких кластеров по сравнению с крупными кристаллами. Атомистическое приближение более важно при рассмотрении кинетики, а не термодинамики нуклеации; в этой области оно приводит к более существенным изменениям теории.

Полученные выше формулы не отражают и других специфических особенностей электрокристаллизации. В частности, значения σ и $\Delta\sigma$ зависят от электродного потенциала, заряда электрода и состава электролита. В результате адсорбции компонентов раствора поверхностные энергии σ снижаются — как на подложке, так и на зародыше. Зависимость σ от потенциала электрода E в простейшем случае имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 - 1/2C_{dl}(E - E_{zc})^2, \quad (5.28)$$

где C_{dl} — емкость двойного электрического слоя, E_{zc} — потенциал нулевого заряда (см. гл. 2).

Поскольку потенциал нулевого заряда (ПНЗ) различен для разных металлов, то при нуклеации на инородной подложке величины пограничных энергий для разных границ раздела будут зависеть от потенциала по-разному. В довольно общем случае изменение σ или $\Delta\sigma$ на 1% приводит к изменению энергии критического зародыша на 3%, как это следует из (5.18); величина $\cos \alpha$ также изменяется. В результате наложения всех этих факторов зависимость ΔG_c от адсорбции может оказаться довольно сложной.

Еще одна величина, от которой зависит нуклеация, это изменение химического потенциала $\Delta\mu$. При электрокристаллизации $\Delta\mu$ зависит от перенапряжения η . Но перенапряжение, входящее в уравнения данного раздела, является отклонением от равновесного потенциала только для той точки электрода, где происходит нуклеация.

Это означает, что в экспериментально измеренные величины потенциалов следует ввести поправки на концентрационное перенапряжение (чтобы правильно определить равновесный потенциал) и на омическое падение напряжения (чтобы верно определить заданный, т. е. навязанный, потенциал электрода). В реальных условиях при одинаковом общем потенциале всего электрода компоненты перенапряжения могут быть разными в разных точках поверхности, потому кристаллизационное перенапряжение (которое и входит в уравнения данной главы) может изменяться от точки к точке.

5.6. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ПО РАЗМЕРАМ

Согласно термодинамической теории флуктуаций [5] равновесное распределение кластеров по размерам имеет вид

$$Z_0(g) = N \exp[-\Delta G(g)/(k_B T)], \quad (5.29)$$

где $\Delta G(g)$ — энергия, необходимая для образования кластера из g атомов, k_B и T — постоянная Больцмана и абсолютная температура, N — общее количество атомов в системе, которые могут присоединяться к кластерам и отщепляться от них (при электрокристаллизации это может быть количество адатомов на единице поверхности). Таким образом, равновесное количество зародышей уменьшается при увеличении g до g_c , а затем возрастает (рис. 5.3, кривая 1).

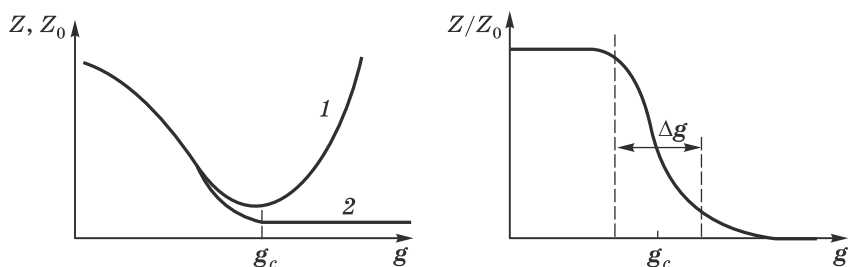


Рис. 5.3. Равновесное Z_0 (кривая 1) и неравновесное Z (кривая 2) количество кластеров (слева) и отношение Z/Z_0 (справа) при g , возрастающем до критического значения g_c (или r_c) и далее в закритической области; отношение Z/Z_0 резко падает в пределах Δg около критического значения

Выражение (5.29) позволяет перейти от термодинамики к кинетике нуклеации. Действительно, при кристаллизации необходимо преодолеть потенциальный барьер ΔG_c , определяемый параметрами критического зародыша. Поэтому уже с самых общих позиций следует, что скорость этого процесса равна $K \exp[-\Delta G_c/(k_B T)]$, и тогда задача сводится к вычислению предэкспоненциального фактора.

Первая попытка в этом направлении была предпринята М. Фольмером (1926), который предположил, что поток кластеров J , преодолевающих критический размер, равен

$$J = S_c \omega \exp[-\Delta G_c/(k_B T)], \quad (5.30)$$

где S_c — площадь поверхности критического зародыша, а ω — частота столкновений атомов с этой поверхностью. Но эта чисто термодинамическая оценка является очень грубой. Для количественного описания кинетики кристаллизации необходимо рассмотреть элементарные процессы присоединения атомов к кластерам и отрыва атомов от них

в некотором диапазоне размеров кластеров, близком к критическому. Это является предметом рассмотрения в следующем разделе.

5.7. КИНЕТИКА СТАЦИОНАРНОЙ НУКЛЕАЦИИ

5.7.1. Уравнение Фоккера–Планка

Мы проанализируем здесь следующую задачу: сколько образуется устойчивых зародышей в единицу времени на единице поверхности из материнской фазы, если известны (заданы) величины ω и ΔG_c . Эта проблема была теоретически рассмотрена Р. Беккером и В. Дерингом [6] и — независимо — Я. Б. Зельдовичем (другим методом, [13]). Каждый из методов имеет свои преимущества; их современное изложение имеется в [7]. Мы здесь получим тот же результат, пользуясь более простой (смешанной) идеологией, принадлежащей Я. И. Френкелю [5].

Назовем кластер из g атомов *g -кластером*, или кластером класса g ; пусть ω_- есть частота отщепления атомов от единицы его поверхности, суммарно равной S_g . Тогда поток перехода g -кластеров в класс $(g-1)$ можно выразить как $Z(g)S_g\omega_-$. Аналогично, поток перехода $(g-1)$ -кластеров в класс g равен $Z(g-1)S_{g-1}\omega_+$ (напомним, что символом Z мы обозначили число кластеров).

При неравновесном распределении $Z(g)$ имеется некоторый разностный поток для перехода $(g-1) \rightarrow g$:

$$J_g = Z(g-1)S_{g-1}\omega_+ - Z(g)S_g\omega_- . \quad (5.31)$$

Очевидно, что равновесные величины Z_0 не зависят от времени, и поэтому для равновесной функции распределения этот поток равен нулю, т. е.

$$Z_0(g-1)S_{g-1}\omega_+ = Z_0(g)S_g\omega_- . \quad (5.32)$$

Это позволяет переписать (5.31) в виде

$$J_g = Z_0(g-1)S_{g-1}\omega_+ [Z(g-1)/Z_0(g-1) - Z(g)/Z_0(g)] . \quad (5.33)$$

Это выражение дает общий поток J_g перехода из $(g-1)$ в (g) . Аналогично, можно найти поток J_{g+1} от (g) к $(g+1)$. Теперь легко понять, что разность между этими двумя потоками есть скорость изменения количества (g) -кластеров:

$$\partial Z(g)/\partial t = J_g - J_{g+1} . \quad (5.34)$$

Для не слишком малых g будем считать, что

$$1) S_g \approx S_{g-1};$$

$$2) Z(g) \approx Z(g-1);$$

3) конечные разности для единичного перехода можно заменить производными:

$$J_g - J_{g+1} = -\partial J / \partial g , \quad (5.35)$$

$$Z(g-1)/Z_0(g-1) - Z(g)/Z_0(g) = \partial(Z/Z_0)/\partial g. \quad (5.36)$$

Обозначив дополнительно $S_{g-1}^{\omega+} = D(g)$, можно переписать уравнение (5.33) следующим образом:

$$\mathbf{J}_g = -D(g)Z_0(g) \frac{\partial}{\partial g} [Z(g)/Z_0(g)]. \quad (5.37)$$

Это *уравнение Зельдовича*. После простых преобразований, а также с учетом переобозначения $D(g) = D$, получаем $\mathbf{J}_g = -D\partial Z/\partial g + DZ\partial \ln Z_0/\partial g$. Но при этом $\ln Z_0 = \ln N - \Delta G(g)/(k_B T)$, как это следует из (5.29); следовательно,

$$\mathbf{J}_g = -D\partial Z/\partial g + [DZ/(k_B T)]\partial \Delta G/\partial g. \quad (5.38)$$

Окончательно (5.34) принимает следующую форму:

$$\partial Z/\partial t = -\partial \mathbf{J}/\partial g = \frac{\partial}{\partial g} (D\partial Z/\partial g) + \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{\partial}{\partial g} (DZ\partial \Delta G/\partial g). \quad (5.39)$$

Это уравнение Фоккера–Планка; в данном специфическом случае оно описывает одномерную «диффузию» кластера в пространстве размеров, точнее вдоль координатной оси его размеров g , причем $D(g)$ представляет собой «коэффициент диффузии» вдоль этой оси. Более детально: переход кластеров из одного класса в другой описывается как некий диффузионный процесс, идущий в направлении увеличения g . Аналогия этого процесса с обычной одномерной диффузией связана с тем, что в обоих процессах отдельный объект может перемещаться в двух противоположных направлениях (кластер может как принимать, так и отдавать атомы), в то время как вся система дрейфует в одном определенном направлении.

Данное уравнение является основой рассмотрения кинетики многих стохастических процессов; в нашем случае это стационарная и нестационарная нуклеация.

5.7.2. Неравновесный поток

Для дальнейшего анализа важно, что число мелких кластеров, состоящих из малого количества атомов $g \ll g_c$, очень велико — значительно больше, чем число критических зародышей с числом атомов g_c . Дело в том, что критические зародыши непрерывно выводятся из системы: они, присоединяя атомы, уходят в закритическую область и не возвращаются в систему. В то же время стационарный поток \mathbf{J} , поддерживаемый постоянным выводом критических кластеров, не зависит от g (иначе нарушается условие стационарности). Но именно этот поток является причиной отличия функции распределения $Z(g)$ от равновесной функции $Z_0(g)$, при которой $\mathbf{J}_g = 0$.

Следовательно, при $g \ll g_c$ (когда поток мал по сравнению с большим числом кластеров) функция $Z(g)$ близка к равновесной $Z_0(g)$, это значит, что $Z(g)/Z_0(g) \approx 1$. Напротив, при $g > g_c$ функция $Z(g) = \text{const}$,

так как каждый зародыш продолжает свой рост, а равновесная функция $Z_0(g)$ в этой области резко возрастает (вследствие уменьшения ΔG , см. рис. 5.1); поэтому в закритической области $Z(g)/Z_0(g) \rightarrow 0$. Переход в закритическую область от ситуации $Z(g)/Z_0(g) \approx 1$ происходит в некотором диапазоне размеров Δg вблизи g_c (см. рис. 5.3): если кластер находится в этих пределах, флуктуации еще могут перевести его в докритическую область. Но при $g > g_c + \Delta g/2$ он уже будет расти с вероятностью, близкой к 100%.

5.7.3. Вычисление стационарного потока

Ширина диапазона Δg определяется функцией $Z_0(g) = \exp[\Delta G(g)]$ из уравнения (5.29), которая характеризуется резким максимумом при g_c . Ширину максимума можно установить с помощью уравнения (5.6a), дающего для этой функции распределение Гаусса

$$\exp[-\Delta G/(k_B T)] \approx \text{const} \cdot \exp\{-ze\eta/(k_B T)[(g - g_c)^2/(6g_c)]\}. \quad (5.40)$$

Полуширина максимума этой последней функции близка к $[(6\pi k_B T g_c)/(ze\eta)]^{1/2}$; это выражение и определяет величину диапазона критических размеров Δg :

$$\Delta g \approx [6\pi k_B T g_c/(ze\eta)]^{1/2}. \quad (5.41)$$

Итак, уменьшение отношения $Z(g)/Z_0(g)$ от единицы до нуля происходит в основном в данных пределах размеров кластеров. Это означает, что в среднем

$$\frac{d}{dg} [Z(g)/Z_0(g)] \approx 1/\Delta g = [ze\eta/(6\pi k_B T g_c)]^{1/2}. \quad (5.42)$$

Подставляя эту величину, а также $Z_0(g)$ и $D(g)$, в уравнение (5.37) и используя обозначение ΔG_c , в соответствии с (5.8), получаем окончательно

$$J = N \exp[-\Delta G_c/(k_B T)] \times (S_c \omega_+/g_c) [\Delta G_c/(3\pi k_B T)]^{1/2}. \quad (5.43)$$

Можно видеть, что это выражение отличается от чисто термодинамического уравнения (5.30) множителем (*фактором Зельдовича*)

$$Z = g_c^{-1} [\Delta G_c/(3\pi k_B T)]^{1/2}, \quad (5.44)$$

который в обычных условиях имеет порядок 0,1.

Решение (5.43) совпадает с точным решением уравнения Фоккера–Планка (5.39); следует отметить, что при точном решении также используется аппроксимация (5.6a) и наличие острого максимума функции $\exp[\Delta G(g)]$.

В логарифмической форме (5.43) записывается как

$$\begin{aligned} \ln J &= \ln(NS_c \omega_+/g_c) + 0,5 \ln[\Delta G_c/(3\pi k_B T)] - \Delta G_c/(k_B T) = \\ &= \ln(NS_c \omega_+/g_c) + 0,5 \ln[\Delta G_c/(3\pi k_B T)] - (8\pi/3)v^2 \sigma^2 \Delta \sigma / [k_B T (ze\eta)^2] = \\ &= K_1 - K_2/\eta^2. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Подстановка соответствующих величин в эту формулу приводит к следующим двум выражениям:

$$K_1 \approx \ln N + \ln(v/ze) + \ln i_0 + 1/2 \ln[A\sigma/(k_B T)] \quad (5.45a)$$

и соответственно

$$\ln J = K'_1 + (1 - \alpha) \ln c - K_2/\eta^2. \quad (5.45b)$$

Здесь учтено, что в данном случае, согласно (3.29), $\ln i_0 = \text{const} + (1 - \alpha) \ln c$.

Аналогичный анализ двумерной нуклеации приводит к выражению

$$\ln J = k_1 - k_2/\Delta\mu^*; \quad (5.46)$$

иногда используется его упрощенная форма

$$\ln J = k_1 - k'_2/\eta. \quad (5.47)$$

Дифференцирование (5.45) по η приводит к исключительно важному уравнению:

$$\partial \ln J / \partial \eta = g_c z e / (k_B T) = g_c z F / (RT). \quad (5.48)$$

Отсюда получается выражение для вычисления g_c по экспериментально измеренным значениям скорости стационарной нуклеации:

$$g_c = [RT/(zF)] \partial \ln J / \partial \eta. \quad (5.49)$$

Это независимый от термодинамики метод определения размера критического зародыша. Строгий анализ показывает, что формула (5.49) завышает величину g_c менее чем на один атом.

5.7.4. Особенности результата для стационарного потока

Проанализируем некоторые параметры полученного результата. При кинетическом контроле процесса частоты присоединения и отщепления ω_+ и ω_- совпадают с парциальными катодными и анодными плотностями тока при данном перенапряжении, деленными на ze . Но в случае малых кластеров эти величины отличаются от таковых для плоской поверхности вследствие смещения электронного терма за счет наличия кривизны поверхности. Катодная составляющая тока на кластере с радиусом кривизны r равна

$$i_c(r) = i_0 \exp[\alpha z F \eta / (RT)] \exp[-2\alpha \sigma V_m / (rRT)], \quad (5.50)$$

а анодная составляющая соответственно равна

$$i_a(r) = i_0 \exp[-(1 - \alpha) z F \eta / (RT)] \exp[-(1 - \alpha) 2\sigma V_m / (rRT)]. \quad (5.51)$$

Равновесный потенциал, определяемый равенством $i_c(r) = i_a(r)$, отличается от случая плоской поверхности слагаемым

$$\Delta E_{eq}(r) = 2\sigma V_m / (zFr) = 2\sigma v / (zer), \quad (5.52)$$

что совпадает с обычным термодинамическим уравнением Гиббса–Томсона. Интересно, что *плотность тока обмена i_0 при этом новом равновесном потенциале остается неизменной*. Таким образом, для докритических кластеров растворение быстрее осаждения; для критических зародышей скорости этих процессов одинаковы, и в этом случае частоты присоединения и отщепления частиц равны: $\omega_+ = \omega_- = \omega$. Величина ω равна плотности тока обмена, деленной на ze (такое деление переводит токовые единицы в количество частиц в секунду), независимо от размера критического зародыша:

$$\omega = i_0 / (ze). \quad (5.53)$$

При этом полный ток обмена на критический зародыш равен $i_0 S_c$, что соответствует потоку частиц $S_c \omega = D(g_c) = S_c i_0 / (ze)$.

Для полусферического зародыша $S_c = 2\pi r_c^2 = 2\pi(2\sigma V_m / \Delta\mu)^2 = 8\pi\sigma^2 v^2 / (ze\eta)^2$, и тогда $D = 8\pi v^2 \sigma^2 / [(ze)^3 \eta^2]$.

В случае, когда присоединение контролируется диффузией, ситуация меняется. Пусть имеет место поверхностная диффузия к кластеру в виде сферического сегмента; если коэффициент поверхностной диффузии равен D_{sd} , то

$$\omega = D_{sd} \cdot 2\pi r_c \sin \alpha; \quad (5.54)$$

для полусферического кластера $\omega = D_{sd} \cdot 2\pi r_c$.

Очевидно, что теперь величина $D(g_c)$ зависит от коэффициента поверхностной диффузии. Остальные величины сохраняют свое значение; следует учесть, что N в данном случае это количество адсорбированных атомов на поверхности и зависит от перенапряжения:

$$N = N_0 \exp[ze\eta / (k_B T)]. \quad (5.55)$$

Это вносит дополнительное слагаемое $ze\eta / (k_B T)$ в (5.45). Поэтому функция J от η оказывается в данном случае более сложной. Кроме того, при лимитирующей поверхностной диффузии исчезает зависимость J от концентрации c , имеющая место в (5.456).

В общем случае, когда одновременно играют роль и кинетика, и диффузия, можно записать, как обычно в таких случаях:

$$D^{-1} = D_{kin}^{-1} + D_{dif}^{-1}. \quad (5.56)$$

5.8. НЕСТАЦИОНАРНАЯ НУКЛЕАЦИЯ

Если потенциал электрода мгновенно переключается от одного значения до другого, то новый стационарный поток J_{st} устанавливается не сразу, а требует некоторого времени на перераспределение кластеров по размерам. Важнейший случай — когда начальный потенциал является равновесным.

При этом зависимость количества зародышей от времени имеет вид, показанный на рис. 5.4, т. е. поток J (равный производной

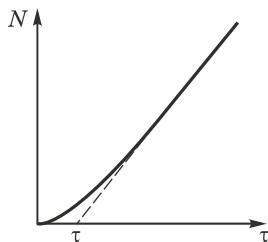


Рис. 5.4. Зависимость числа зародышей от времени в нестационарном процессе

dN/dt) вначале возрастает, а затем стабилизируется. Начальный нестационарный период называют временем индукции τ . С точностью до 1% $J=0$ в интервале $0 < t < \tau$, $J=J_{st}$ при $t > 3\tau$. Величина времени индукции вычислена для различных случаев. При перераспределении кластеров по размерам время τ близко к величине

$$\tau \approx K\sigma k_B T / (zei_0 \eta^2), \quad (5.57)$$

где $K=16/\pi^2$; выражение (5.57) можно вывести [10], подсчитывая (приблизительно) число шагов, за которое кластер вырастает до критического размера, или получить из точного решения уравнения Фоккера–Планка. Если имеют место диффузионные ограничения, то (5.57) принимает вид

$$\tau \approx K\sigma k_B T / (ze\eta^2) [1/i_0 + 2\sigma v / (z^2 e^2 c D \eta)]. \quad (5.57a)$$

Зависимость общего числа зародышей от времени $N(t)$, показанная на рис. 5.4, описывается приближенной формулой

$$N(t) \approx J_{st}(t - \pi^2 \tau / 6). \quad (5.58)$$

Еще одна причина начального замедления нуклеации состоит в том, что кривизна поверхности растущего кластера снижает скорость его роста. Действительно, как было показано выше, критический зародыш находится при равновесном потенциале, и средняя скорость его роста равна нулю. Только после присоединения еще одного атома возникает некоторая скорость роста, и она достигает нормальной величины, когда зародыш уже в несколько раз крупнее критического. Этот переход требует примерно такого же времени, как и перераспределение кластеров по размерам, т. е. также учитывается уравнением (5.58).

Есть и другие причины возникновения времени индукции, наряду с образованием набора кластеров с разными размерами. Иногда требуется предварительное накопление адатомов до величины, определяемой соотношением (5.55), в других случаях это время зависит от химических и адсорбционных явлений, влияющих на активность

электрода (число активных мест). В целом реальная величина τ определяется максимальным временем нестационарности.

5.9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Процессы нуклеации представляют наибольший интерес в начальный период кристаллизации, особенно на чужеродной подложке. При росте толстого осадка в основном наблюдается распространение ступеней и присоединение новых атомов к решетке. Однако фактически новые зародыши могут образовываться непрерывно в течение всего времени осаждения одновременно с ростом кристалла. Но в «чистом» виде, не осложненном другими процессами, нуклеация имеет место только в специфических условиях и особенно в начальные моменты электроосаждения. Поэтому параметры нуклеации находят из экспериментов, обеспечивающих указанные специфические условия.

Наиболее ранние потенциостатические измерения [8] состояли в измерении времени запаздывания при образовании первого зародыша: это время t_1 , при котором фиксируется прохождение тока после наложения потенциала в момент $t=0$. Если индукционный период мал ($\tau \ll t_1$), что обеспечивается выбором перенапряжения, то, как легко показать, $J=1/t_1$. Набор значений J , измеренных при различных перенапряжениях, позволяет определить K_2 в (5.45) и соответствующие величины σ , ΔG_c и g_c .

Модификацией этого метода является метод проб и ошибок: подбирается такая длительность потенциостатического импульса, при которой зародыш образуется ровно в половине случаев. Очевидно, что эта длительность идентична времени t_1 .

Другим типом экспериментов является двухимпульсная техника [9]. На электрод, находящийся при равновесном потенциале осаждаемого металла, подается импульс перенапряжения. В течение этого импульса образуется некоторое количество зародышей, но они невидимы под микроскопом; поэтому подается второй импульс более низкого перенапряжения, при котором нуклеация не имеет места, но первоначально сформированные зародыши растут до размеров, видимых под микроскопом; для этого нужна лишь достаточная длительность второго импульса. Число зародышей N находят непосредственным подсчетом, после чего строят зависимости N от длительности первого импульса, его перенапряжения и других условий. Эти данные дают значительную информацию о процессах нуклеации.

Одним из интересных фактов, установленных в таких экспериментах, является то, что после первоначального линейного возрастания функции $N(t)$ со временем, как это следует из (5.58) при $J=\text{const}$, дальнейшая скорость роста уменьшается, после чего наблюдается предельная величина количества зародышей N_0 на единице поверхности. Имеются две возможные причины для этого. Первая заключается в ограниченном количестве активных центров на поверхности: когда

они исчерпаны, N не может далее возрастать (по крайней мере при данном перенапряжении; возможность включения новых активных центров при росте перенапряжения является специальным вопросом). Вторая причина состоит в уменьшении вероятности нуклеации вблизи уже возникшего зародыша; такие зоны исключения зарождения возникают вокруг каждого зародыша. Эти ситуации можно различить, так как зависимости $N(t)$ в указанных двух случаях неодинаковы [12], хотя и похожи.

Вместо микроскопических наблюдений можно также производить запись зависимости $i(t)$ во время второго импульса. Эта техника применима также и к расчету количества зародышей, особенно при большом их числе; впрочем, изменяемые токи зависят от большого числа факторов, и поэтому такие расчеты требуют использования некоторых дополнительных предположений.

Полезным методом является применение бездислокационных граней монокристаллов. Для приготовления таких граней создана специальная капиллярная электрохимическая техника [13]. Эксперименты с бездислокационными гранями серебра показали, что при нуклеации Ag образуются двумерные зародыши при перенапряжении $\eta \approx 0,01$ В или немного выше уже за первые 10^{-3} с. Ряд экспериментов этого типа позволил установить величину удельной поверхностной энергии и плотность тока обмена между адатомами и ступенями.

5.10. КИНЕТИКА МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Мы переходим теперь к анализу процессов дальнейшего роста критического зародыша. Пусть зародыш растет в потенциостатических условиях при некоторой плотности тока i , определяемой кинетикой переноса заряда, постоянной во времени и одинаковой по всей поверхности. В этом случае скорость роста по нормали к поверхности равна $iV_m/(zF)$, так что в момент t кластер, находящийся на поверхности, будет представлять собой полусферу с радиусом $R = iV_m t/(zF)$ и площадью поверхности $2\pi R^2$.

Полный ток $I(t)$, приходящийся на этот кластер, равен

$$I(t) = 2\pi R^2 i = 2\pi i^3 [V_m/(zF)]^2 t^2. \quad (5.59)$$

При латеральном росте цилиндрического кластера постоянной высоты h соответствующее выражение имеет вид

$$I(t) = 2\pi R h i = [2\pi h i^2 V_m/(zF)] t. \quad (5.60)$$

Если плотность тока зависит от времени (такая зависимость имеет место при диффузионных ограничениях), кластер растет по закону $R = (2cV_m D t)^{1/2}$ (где c — концентрация электроактивных частиц), и тогда для полусферических кластеров

$$I(t) = 4zF\pi(Dc)^{3/2}(V_m t)^{1/2}. \quad (5.61)$$

Если в первый момент на единице поверхности одновременно образуется N_0 зародышей, то и ток $I(t)$ будет соответственно в N_0 раз больше (в случае независимого роста, т. е. когда кластеры расположены не слишком близко друг к другу).

В действительности одномоментное образование всего ансамбля зародышей является идеализированной моделью; это означает, что временной интервал их образования много меньше длительности роста. В общем виде зависимость $N(t)$ можно, как показывают эксперименты, выразить следующим образом:

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)]. \quad (5.62)$$

В случае истощения по активным центрам, а также в предположении пренебрежимо малого индукционного периода, это уравнение является точным. Тогда при $t \gg A^{-1}$ нуклеацию можно считать *мгновенной*, и выражения (5.59)–(5.61) остаются справедливыми. Но в противоположном случае $t < A^{-1}$ нуклеация идет с постоянной скоростью AN_0 , или, что то же самое, со скоростью J . Уравнение (5.62) тогда можно переписать в виде

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-Jt/N_0)]. \quad (5.63)$$

В случае $t < N_0/J$ можно использовать приближенное равенство $N(t) \approx Jt$; нуклеацию при этом называют «*progressive*», или *прогрессирующей* (хотя в русском переводе это не совсем точный термин для постоянной скорости процесса).

Легко показать, что в случае прогрессирующей нуклеации уравнения (5.59)–(5.61) принимают другой вид.

Например, при прогрессирующей нуклеации с двумерным кинетическим ростом

$$I(t) = \pi h i^2 [V_m / (zF)]^2 t^2. \quad (5.64)$$

При трехмерном кинетическом полусферическом росте

$$I(t) = (2\pi/3) i^3 [V_m / (zF)]^2 t^3. \quad (5.65)$$

Сравнение всех результатов для мгновенной и прогрессирующей, двумерной и трехмерной нуклеации и росту в кинетическом и диффузионном режимах (всего 8 возможностей) показывает, что начальные участки зависимостей $I(t)$ имеют общий вид $I = \text{const} \cdot t^\alpha$, или

$$\ln I = \text{const} + \alpha \ln t, \quad (5.66)$$

причем α может иметь 6 различных значений: 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 3. Таким образом, экспериментально найденные величины α могут служить диагностическим критерием типа процессов нуклеации и роста. Указанные возможности суммированы в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Связь коэффициента α и типа нуклеации и роста

α	Тип процесса
0	Мгновенная двумерная нуклеация, диффузионный контроль роста
0,5	Мгновенная трехмерная нуклеация, диффузионный контроль роста
1,0	Мгновенная двумерная нуклеация, кинетический контроль роста или прогрессирующая двумерная нуклеация, диффузионный контроль роста
1,5	Прогрессирующая трехмерная нуклеация, диффузионный контроль роста
2,0	Мгновенная трехмерная нуклеация, кинетический контроль роста или прогрессирующая двумерная нуклеация, кинетический контроль роста
3,0	Прогрессирующая трехмерная нуклеация, кинетический контроль роста

Можно видеть, что при $\alpha = 1$ и $\alpha = 2$ единственность теряется; в этих случаях необходимо привлекать дополнительные диагностические критерии.

К этому следует добавить, что в случае ограниченных и любого рода неполусферических кластеров коэффициенты пропорциональности могут изменяться, но общий вид выражения (5.65) остается в силе. Однако при смешанном контроле скорости роста α могут принимать промежуточные значения.

Общая модель (5.63), т. е. $N(t) = N_0[1 - \exp(-Jt/N_0)]$ (частными случаями являются мгновенная и прогрессирующая нуклеация), приводит к более сложным выражениям. Например, для двумерного зародыша, инициированного в момент τ , ток равен $I(t) = 2\pi h i^2 V_m / (zF)(t - \tau)$. Число зародышей, образуемых за время $d\tau$, равно $dN(\tau) = J \exp(-J\tau/N_0) d\tau$. Суммарный ток в момент t находят интегрированием по времени от $\tau = 0$ до $\tau = t$ с учетом всех зародышей, возникших в этот период между $\tau = 0$ и $\tau = t$:

$$\begin{aligned}
 I &= 2\pi h i^2 V_m / (zF) J \int_0^t \exp(-J\tau/N_0)(t - \tau) d\tau = \\
 &= 2\pi h i^2 (V_m / zF) J [t + N_0/J + N_0/J + \exp(-Jt/N_0)].
 \end{aligned} \quad (5.67)$$

В предельных случаях $t \gg N_0/J$ и $t < N_0/J$ это решение переходит в более простые выражения (5.60) и (5.64).

5.11. РОСТ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ПОЛУСФЕРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА ПРИ СМЕШАННОЙ КИНЕТИКЕ

Модели, рассмотренные в предыдущем параграфе, являются существенно упрощенными: редко бывает так, чтобы в течение всего периода роста сохранялся преимущественно кинетический или преимущественно диффузионный режим. Значительно более вероятен первоначально кинетический рост с нарастающими диффузионными ограничениями. Теперь мы опишем общий случай роста индивидуального кластера при некоторых заданных значениях как электрохимических, так и диффузионных параметров.

Этот тип роста исключительно детально исследован С. Флетчером [10]; здесь мы получим тот же результат, но в более простой форме.

Будет рассмотрена полусферическая диффузия электроактивных ионов к поверхности кластера с последующим переносом заряда. Для последнего процесса предполагается справедливым уравнение Батлера–Фольмера, концентрация электроактивных частиц на поверхности равна c_s , что меньше соответствующей объемной величины c .

Рост полусферы радиусом R описывается известным уравнением

$$dR/dt = D(c_0 - c_s)V_m[(\pi Dt)^{0,5} + R^{-1}]. \quad (5.68)$$

В случае смешанной кинетики (когда следует учитывать как кинетические, так и диффузионные факторы) поверхностная концентрация при плотности тока i равна

$$c_s = c_0[\exp(zf\eta)] + (i/i_0)\exp(azf\eta). \quad (5.69)$$

При этом условии (5.68) дает для общего тока выражение

$$I = \frac{DzFc_0[1 - \exp(zf\eta)][(\pi Dt)^{-0,5} + R^{-1}]}{1 + DzFc_0\exp(azf\eta)[(\pi Dt)^{-0,5} + R^{-1}]/i_0}. \quad (5.70)$$

Как правило, R много меньше, чем $(\pi Dt)^{0,5}$, так как последняя величина близка к радиусу диффузионно обедненной зоны раствора, из которого образовалась металлическая полусфера радиусом R . Поэтому общий ток на такой кластер приблизительно равен

$$I = \frac{DzFc_0[1 - \exp(zf\eta)]}{R + [DzFc_0\exp(azf\eta)]/i_0}, \quad (5.71)$$

откуда получаем

$$dR/dt = \frac{DV_m c_0[1 - \exp(zf\eta)]}{R + [DzFc_0\exp(azf\eta)]/i_0}. \quad (5.72)$$

Поскольку $t=0$ при $R=0$, это дифференциальное уравнение приводит к следующему:

$$t = \frac{R^2/(2Dc_0V_m) + RzF\exp(azf\eta)}{V_m i_0[1 - \exp(zf\eta)]}. \quad (5.73)$$

Правая часть этого выражения состоит из двух слагаемых, первое из которых имеет чисто диффузионную природу, а второе — кинетическую. Действительно, при высокой плотности тока обмена последнее слагаемое стремится к нулю, и тогда (при дополнительном условии $\exp(zf\eta) \ll 1$)

$$R \approx (2Dc_0V_mt)^{0,5}, \quad (5.74)$$

что описывает чисто диффузионный контроль скорости процесса.

С другой стороны, при тех же условиях, но малом i_0

$$R \approx i_0 \exp(-\alpha zf\eta) V_m t / (zF), \quad (5.75)$$

что соответствует чисто кинетическому контролю.

Введя *эффективный коэффициент диффузии*

$$D_{eff} = 2DV_m c_0 [1 - \exp(zf\eta)], \quad (5.76)$$

а также *кинетическую скорость*

$$v_{kin} = i_0 V_m [1 - \exp(zf\eta)] / [zF \exp(\alpha zf\eta)] \quad (5.77)$$

(эта величина соответствует линейной скорости роста при кинетическом режиме), получаем

$$t = R^2 / D_{eff} + R / v_{kin}. \quad (5.78)$$

При $t \gg D_{eff} / (4v_{kin}^2)$ получаем $R \approx (D_{eff}t)^{0,5}$, а при $t \ll D_{eff} / (4v_{kin}^2)$ — $R \approx v_{kin}t$.

Подставив R из (5.78) в (5.73), после простых преобразований получаем следующее выражение для суммарного общего тока:

$$I = I^* \varphi(t/t^*) = I^* [(1 + t/t^*)^{0,5} + (1 + t/t^*)^{-0,5} - 2]. \quad (5.79)$$

Здесь обозначено:

$$I^* = 2\pi(Dc_0zF)^2 i_0^{-1} [1 - \exp(zf\eta)] \exp(\alpha zf\eta) \quad (5.80)$$

и

$$t^* = D_{eff} / (4v_{kin}^2). \quad (5.81)$$

Величина t^* является характеристическим временем, зависящим от всех важнейших параметров процесса, отношение t/t^* есть безразмерное время, а I^* — ток на кластер, соответствующий времени $t/t^* \approx 5,854$.

Выражение (5.79) содержит как электрохимические, так и транспортные характеристики процесса. Оно содержит время только в форме t/t^* , и поэтому вид зависимости $I(t)$ является одним и тем же при различных параметрах.

При $t/t^* < 0,5$ $\varphi(t) \approx 0,25(t/t^*)^2$, и тогда

$$I \approx 2\pi[1 - \exp(zf\eta)]^3 V_m^2 i_0^3 z^{-2} F^{-2} [\exp(\alpha zf\eta)]^{-3} t^2. \quad (5.82)$$

В этом временном интервале ток I пропорционален квадрату t и сильно зависит от i_0 . Зависимость от плотности тока обмена i_0

постепенно становится слабее, но исчезает полностью только при $t/t^* > 25\,000$, и тогда играет роль только диффузия:

$$I \approx 2\pi(2Dc_0)^{1,5} zFV_m^{0,5} [1 - \exp(zf\eta)]^{0,5} t^{0,5}. \quad (5.83)$$

Разумеется, в промежуточные моменты времени зависимость тока от D и i_0 оказывается более сложной. Общий вид зависимости $I(t)$, соответствующей выражению (5.79), показан на рис. 5.5.

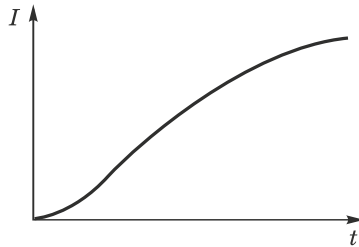


Рис. 5.5. Зависимость тока $I(t)$ от времени при росте единичного кластера

В широком диапазоне значений (t/t^* изменяется от 25 до 25 000) зависимость (5.79) аппроксимируется функцией

$$I \approx \text{const } i_0^{0,1} (Dc_0)^{1,45} V_m^{0,55} (nF)^{0,9} [1 - \exp(nf\eta)]^{1,55} [\exp(anf\eta)]^{-0,1} t^{0,55}. \quad (5.83a)$$

Имеется еще один интересный временной интервал $1 < t/t^* < 10$, когда существует линейная зависимость тока от времени, коэффициента диффузии и плотности тока обмена:

$$I \approx 4i_0 Dc_0 V_m [1 - \exp(nf\eta)]^2 [\exp(anf\eta)]^{-1} (t - t^*/4). \quad (5.836)$$

В случае одновременного независимого роста многих кластеров, образуемых при прогрессирующем зародышеобразовании, зависимость суммарного тока от времени $I(t)$ можно найти интегрированием токов по всем кластерам, причем для кластера, который начал свой рост в момент τ , ток I в момент t равен $I^* \varphi[(t - \tau)/t^*]$.

Если же рассматривается одновременный параллельный рост большого числа кластеров, необходимо учитывать процессы их перекрытия. Зоны исключения зарождения могут начать перекрываться уже на довольно ранней стадии роста, в результате чего и площадь этих зон, и кинетика роста кластеров меняется. Это явление рассмотрено в следующем разделе.

5.12. НУКЛЕАЦИЯ И РОСТ С ПЕРЕКРЫТИЕМ

Пусть новые кластеры генерируются стохастически со скоростью J на единицу площади поверхности и далее продолжают свой рост. Одновременно начинается распространение обедненных зон в соответствии

с законами диффузии. Радиус обедненной зоны R_z , образованной за время t вокруг кластера, иницированного в более ранний момент τ , (D — коэффициент диффузии) равен

$$R_z = 2D^{1/2}(t - \tau)^{1/2}, \quad (5.84)$$

следовательно, площадь зоны равна $4\pi D(t - \tau)$. Приращение этой площади за бесконечно малый интервал времени dt равно $4\pi D dt$ (независимо от момента τ), поэтому для общего количества кластеров $J d\tau$, образованных на единице площади поверхности за время $d\tau$, приращение площади всех обедненных зон (для единицы поверхности) составит

$$dS = 4\pi J D dt d\tau, \quad (5.85)$$

и эта же величина равна уменьшению площади, свободной от диффузионных зон.

Но в определенный момент обедненные зоны начинают перекрываться (рис. 5.6), в результате чего линейный по времени рост их площади уже не имеет места, и необходимо найти законы, описывающие перекрытие зон. Для решения этой задачи обозначим долю поверхности, свободную от зон в момент t , через $q(t)$. Теперь, проинтегрировав (5.85) по τ от момента $t=0$ до t (для учета всех образованных за это время кластеров) и умножив на $q(t)$ для учета перекрытия, мы получим истинное приращение относительной площади зон:

$$dS/S = 4\pi J D q(t) t dt. \quad (5.86)$$

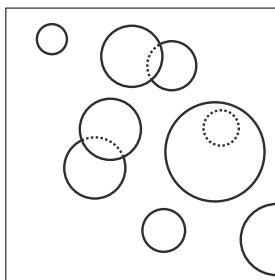


Рис. 5.6. Перекрытие диффузионных зон

Но, с другой стороны, это приращение площади диффузионно обедненных зон (на единицу поверхности) равно относительному уменьшению свободной поверхности, т. е. $dS/S = -dq$. Отсюда получается дифференциальное уравнение для q :

$$dq = -4\pi J D q(t) t dt. \quad (5.87)$$

Поскольку $q(t=0)=1$, получаем

$$q = \exp(-2\pi J D t^2). \quad (5.88)$$

Такова в момент времени t доля поверхности, на которой может продолжаться нуклеация. Доля поверхности, покрытой диффузионными зонами вокруг растущих кластеров, соответственно равна

$$1 - q = 1 - \exp(-2\pi J D t^2).$$

Этот результат, полностью описывающий процесс перекрытия, был впервые получен (в значительно более общем виде) А. Н. Колмогоровым и независимо М. Аврами. Данную модель можно применить как при диффузионном, так и при кинетическом режиме роста, для двух- и трехмерных зародышей, и т. д. В случае мгновенной нуклеации решение имеет вид $q = \exp(-\pi N_0 D t)$.

Перекрытие приводит к замедлению роста тока со временем, причем ток далее проходит через максимум I_{\max} в некоторый момент t_{\max} , после чего уменьшается (рис. 5.7). Экспериментальные, как их называют, переходные, или транзиентные, кривые $I(t)$, полученные при разных условиях, соответствуют этому результату. При этом форма кривых при мгновенной и прогрессирующей нуклеации оказывается существенно различной.

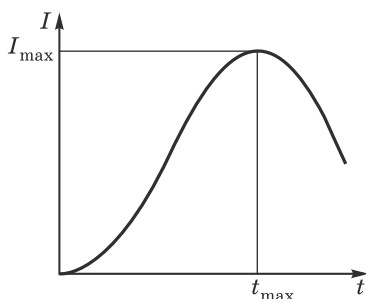


Рис. 5.7. Общий вид зависимости $I(t)$ при массовой кристаллизации; отмечено экстремальное значение тока I_{\max} в момент времени t_{\max}

Комбинация этих результатов с уравнениями (5.59)–(5.64) и другими, описывающими рост кластеров без перекрытия, приводит [11] к принятым в настоящее время выражениям для обобщенной зависимости $I(t)$ при мгновенной и прогрессирующей нуклеации. Сшиванием решений, получаемых на различных стадиях процесса, получено следующее выражение для этой зависимости:

$$I(t) = zFc(D/\pi t)^{1/2} \{1 - \exp[-N_0 \pi k D (t - 1/A + \exp(-At)/A)]\} \quad (5.89)$$

с безразмерным параметром $k = (8\pi c V_m)^{1/2}$. В двух случаях — для мгновенной (*inst*) и прогрессирующей (*progr*) нуклеации, если

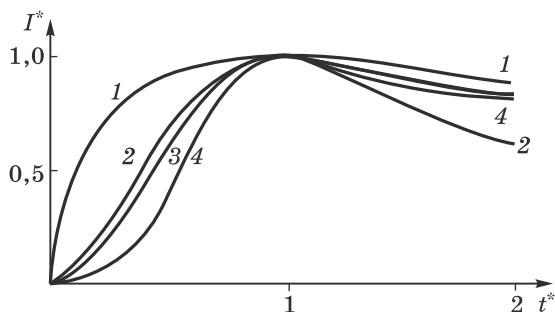


Рис. 5.8. Безразмерные расчетные зависимости $I^*(t^*)$ при различных типах нуклеации и роста: 1 — мгновенная нуклеация и диффузионный закон роста, 2 — прогрессирующая (непрерывная) нуклеация и диффузионный рост, 3 — мгновенная нуклеация и кинетический закон роста, 4 — непрерывная нуклеация и кинетический закон роста

использовать безразмерные координаты $I^* = I/I_{\max}$, $t^* = t/(I_{\max})$, это выражение трансформируется в две следующие формулы:

$$(I^*)_{(inst)}^2 = 1,9542(t^*)^{-1}[1 - \exp(-1,2564t^*)]^2, \quad (5.90)$$

$$(I^*)_{(progr)}^2 = 1,2254(t^*)^{-1}[1 - \exp(-2,3367t^*)]^2. \quad (5.91)$$

Произведение $(I_{\max})^2 t_{\max}$ зависит только от величин D и C и равно для первого случая $0,1629D(zFc)^2$, а для второго — соответственно $0,2598D(zFc)^2$.

Вид расчетных кривых очень близок к получаемым экспериментально, что позволяет по опытным данным установить величины N_o , A и т. д.; в настоящее время имеется довольно много таких данных. Однако реальные условия перекрывания являются более сложными, чем положенные в основу теории. Например, активные центры редко расположены беспорядочно. Поэтому сомнительно, что координаты экстремальной точки I^* и t^* стоит использовать для вычислений; начальные участки кривых более информативны. Кроме того, существующая теория не принимает во внимание полный вид (5.79) зависимости $I(t)$ для роста единичного кластера.

Таким же способом происходит и перекрытие растущих трехмерных кластеров, когда они начинают формировать сплошное покрытие. Задача о перекрытии кластеров при образовании осадка рассмотрена в [6], где обсуждаются четыре возможности (рис. 5.8): мгновенная нуклеация с диффузионно-ограниченным ростом (1); прогрессирующая нуклеация с диффузионно-ограниченным ростом (2); мгновенная нуклеация с кинетически контролируемым ростом (3); прогрессирующая нуклеация с кинетически контролируемым ростом (4).

В случае перекрытия трехмерных кластеров используются выражения для величин q на разной высоте кластеров, а затем производится

интегрирование по всем сечениям на разных высотах (чтобы получить суммарный объем, и, следовательно, электрический заряд, затраченный на их рост). Далее, дифференцированием этого заряда по времени получают искомую зависимость $I(t)$.

В этом довольно сложном случае функция $I(t)$ выражается через интегралы Доусона, которые табулированы. Из расчетных кривых для случаев (1)–(4), показанных на рис. 5.8 в безразмерных координатах I^* и t^* , видно, что во всех четырех случаях ток проходит через максимум, а затем уменьшается вследствие уменьшения общей растущей площади; на этом этапе поверхность постепенно становится более гладкой.

Можно видеть, что все кривые отличаются друг от друга величиной t^* при $I^* = 1/2$: эти значения соответственно равны 0,12; 0,40; 0,44 и 0,56. Кривые (2) и (3) близки друг к другу, но для (2) начальный участок соответствует росту $I^* \sim (t^*)^2$, в то время как в случае (3) имеем $I^* \sim (t^*)^{3/2}$. Кроме того, кривая (2) характеризуется особенно сильно выраженным уменьшением I^* после достижения максимума: I^* падает до 0,7 при $t^* = 2$. Это позволяет идентифицировать действительный тип роста.

В случае двумерной нуклеации, например, при росте толстого слоя металла, еще при формировании неполного первого слоя на нем может начаться нуклеация и рост второго слоя, и т. д. Поэтому расчетная суммарная зависимость $I(t)$ складывается из набора транзиентов, рассмотренных выше (рис. 5.9). Соответствующие кривые 1–4 для последующих слоев запаздывают во времени и несколько размываются, так как рост идет на неполных слоях.

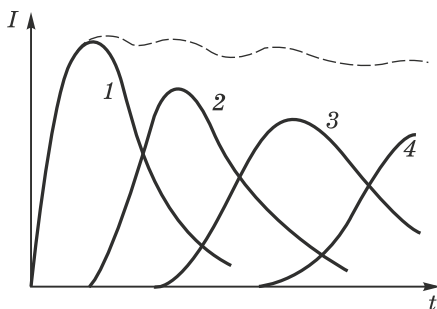


Рис. 5.9. Расчетные зависимости токов роста первых четырех слоев (сплошные линии) и результирующая зависимость (штриховая линия) при полислоном росте

Эксперименты действительно демонстрируют осцилляции суммарного тока, которые затухают примерно к 5-му или 6-му слою. Расчеты дают примерно такой же результат, причем установившийся ток близок к максимальному току при формировании монослоя.

В случае трехмерного роста таких осцилляций нет, и — как теоретически, так и экспериментально — проявляется только один максимум тока, как это видно на рис. 5.8. Спад тока после максимума во всех показанных на этом рисунке четырех случаях вызван выравниванием суммарной поверхности после слияния кластеров и не связан с диффузионными затруднениями, как это иногда полагают.

Перечислим в заключение важнейшие факторы, необходимые при анализе процессов нуклеации и роста. К ним относятся: кинетика переноса заряда и ее зависимость от потенциала и условий на поверхности; коэффициенты объемной и поверхностной диффузии; скорость нуклеации и ее зависимость от активности поверхности и перекрытия зон; образование новых зародышей на растущей поверхности (вторичная нуклеация). Совокупность всех этих факторов приводит к достаточно сложному результирующему процессу, который в основном и определяет морфологию формируемой поверхности, а в определенной мере также микроструктуру и свойства получаемого осадка.

Более детальное обсуждение всех вопросов, рассмотренных в данной главе, можно найти в [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kashchiev D. *J. Chem. Phys.* **76**, 5098 (1982).
2. Chakraverty B. K., Pound G. M. *Acta Metallurgica* **12**, № 8, 851(1964).
3. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. — М.: Металлургия, 1966.
4. Stoyanov S. *Thin Solid Films* **18**, № 1, 91(1973).
5. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
6. Becker R., Döring W. *Ann. Physik* **24**, 719 (1935).
7. Исаев В. А. Электрохимическое фазообразование. — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007.
8. Kaishev R., Mutaftschiev B. *Electrochimica Acta* **10**, 643 (1965).
9. Budevski E., Vitanov G., Bostanov V. *Phys. Status Solidi* **8**, 369 (1965).
10. Fletcher S. J. *J. Cryst. Growth* **62**, 505 (1983).
11. Scharifker B. R., Mostany J. *J. Electroanal. Chem.* **177**, 13 (1984).
12. Milchev A. *Electrocrystallization: fundamentals of nucleation and growth*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
13. Зельдович Я. В. *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).

МОРФОЛОГИЯ РАСТУЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

6.1. СТУПЕНИ И ИЗЛОМЫ

Электрокристаллизация протекает путем образования стабильных кластеров, к которым начинается присоединение адатомов. Кинетика присоединения новых атомов к плоской макроскопической поверхности не отличается от таковой в случае присоединения к сверхкритическим кластерам, примерно вчетверо превышающим по размеру критические (для меньших кластеров скорость присоединения меньше, как было отмечено выше). Однако растущая поверхность содержит различные физические и геометрические особенности, которые и будут одним из предметов данной главы.

Характерной чертой кристаллической поверхности является наличие ступеней, или краев атомных плоскостей (моно- или полиатомных), упакованных как некоторая грань монокристалла. Ступени обычно вытянуты вдоль какого-либо кристаллографического направления в системе отсчета, задаваемой указанной пачкой атомных слоев.

Иногда встречаются ступени неправильной формы. Выходящие на поверхность кристалла высокоиндексные грани являются ступенчатыми по своей природе (рис. 6.1); их называют *вициналями*. Однако и поверхности с низкими индексами Миллера, которые являются атомарно гладкими при абсолютном нуле температуры, при реальных температурах содержат определенное количество ступеней, обусловленных энтропийным фактором.

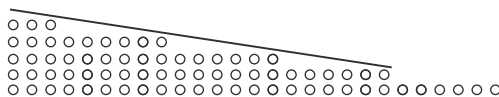


Рис. 6.1. Грани с высокими индексами Миллера описываются как ступенчатые грани с низкими индексами

Ступени можно характеризовать их высотой h и средним расстоянием между ними, которое часто обозначают как $2x_0$ (ширина террасы). Еще одной их характеристикой является расстояние между изломами на ступени l (рис. 6.2). Излом (*кинк*, от англ. *kink*) (это место на поверхности кристалла называют также положением

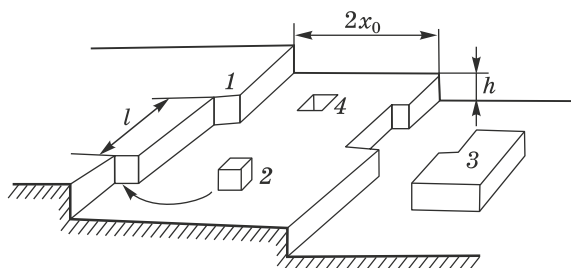


Рис. 6.2. Дефекты на реальных поверхностях: 1 — излом на атомной ступени, 2 — адатом, 3 — зародыш, 4 — вакансия

повторяющегося шага, или положением у полукристалла) является понятием, важным при рассмотрении процессов роста и растворения кристаллов. Особенность излома состоит в следующем. При встраивании одного атома в данную позицию (или удаления атома из нее) возникает новая, полностью идентичная позиция, и путем повторения этого процесса может быть сформирован весь кристалл. По этой причине работа отрыва атома из этого положения равна средней работе отрыва от большого кристалла и, следовательно, изменению химического потенциала при образовании кристалла — для бесконечно большого кристалла и в пересчете на моль частиц (В. Коссель, И. Странский).

Концепция средних работ отрыва, разработанная на этой основе И. Странским и Р. Каишевым (1934), позволила установить строгую взаимосвязь между термодинамикой и кинетикой фазообразования. Этот подход применяется, например, при определении равновесных форм кристалла, текстур формируемых кристаллов, при расчете поверхностных энергий различных граней.

Концентрация (поверхностная плотность) изломов является одним из определяющих факторов при росте кристалла. При любой температуре ступень имеет некоторую равновесную концентрацию таких изломов, которая определяется минимумом свободной энергии ступени $U - TS$; наличие кинка повышает энтропию. Поэтому при повышении температуры возрастает плотность дефектов и стабилизируется сильно шероховатая поверхность. При достаточно высокой температуре наблюдается полное размытие ступеней, в результате чего грань приобретает вид, показанный на рис. 6.3. При электрокристаллизации подобный тип поверхности грани может наблюдаться и при сравнительно низкой температуре, поскольку в этом случае морфология определяется не термодинамикой, а кинетическими факторами.

Образуемая при этом шероховатая поверхность состоит из множества недостроенных, неполных моноатомных слоев; это получается, когда скорость нуклеации J велика, а скорость роста I относительно невысока. Вторичная нуклеация на уже образованных кластерах

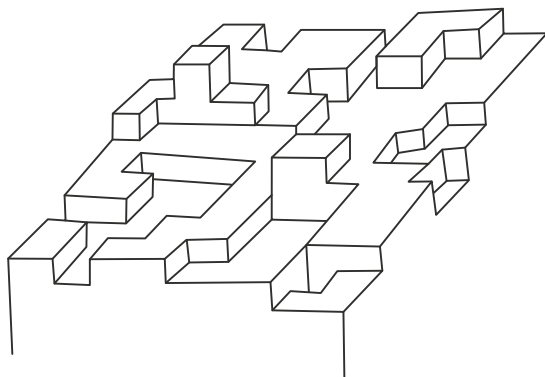


Рис. 6.3. Повышение температуры стабилизирует дефекты, приводя к размытию ступеней

приводит к образованию этого типа поверхности независимо от температуры; это так называемая *кинетическая шероховатость*.

Концентрация изломов на ступенчатой поверхности может также сильно отличаться от равновесной величины. Высота ступеней, как будет показано далее, непосредственно определяется кинетическими факторами. В условиях адсорбции примесей часть изломов отравляется (т. е. блокируется), что приводит к образованию новых кластеров на плоской поверхности. Важную роль в этом процессе играют винтовые дислокации, которые дают незарастающие ступени, обеспечивающие непрерывный рост кристалла без образования новых критических зародышей.

6.2. АДАТОМЫ И АД-ИОНЫ

Работа отрыва единичной частицы, находящейся на плоской поверхности (положение 2 на рис. 6.2), значительно меньше средней работы отрыва, и поэтому такой атом не может считаться полностью принадлежащим кристаллической решетке, особенно в случае инородной поверхности. Применительно к такой частице термин адатом или ад-ион подчеркивает не только ее адсорбированное состояние, но также и возможность неполного переноса заряда при адсорбции: ад-ион удерживает не только часть своей первоначальной сольватной оболочки, но и часть заряда.

Процессы адсорбции (в особенности в субпотенциальной области) ионов (атомов) металлов на инородной подложке важны как теоретически, так и с точки зрения техники формирования объектов нанометровых масштабов для квантовой электроники и других приложений.

При адсорбции на гранях монокристаллов в случае достаточно высоких заполнений могут возникать структурированные островки

с двумерной решеткой, иногда совместно с адсорбированными анионами электролита. Может образоваться и монослой из адатомов; при высоких заполнениях в таких адсорбционных слоях часто имеет место реконструкция, например медь на монокристаллической грани (111) платины перестраивается из решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ (содержащей анионы) в эпитаксиальный слой $\text{Cu}(1 \times 1)$ [1].

Ад-ионы при некотором заданном потенциале находятся в равновесии одновременно с раствором и со ступенями; равновесная концентрация ад-ионов характеризуется зависимостью от перенапряжения η

$$c_{ad}(\eta) = c_{ad}(\eta = 0) \exp[zF\eta/(RT)], \quad (6.1)$$

причем $c_{ad}(\eta = 0)$ — это концентрация ад-ионов при равновесном потенциале (эта величина не равна нулю).

Но если в изломах ступеней происходит включение ад-ионов в решетку, то эта концентрация не является постоянной по всей поверхности. В связи с этим нужно подчеркнуть различие между двумя механизмами электроосаждения: 1) путем разряда непосредственно в местах роста с немедленным встраиванием в них и 2) в результате процесса, при котором между актами разряда и встраивания ион диффундирует по поверхности (механизм поверхностной диффузии). В последнем случае электронный перенос можно рассматривать как двухстадийный процесс, даже если переносится только один электрон. При переносе из раствора на поверхность происходит частичный перенос заряда, а полный перенос завершается при встраивании ад-иона в кристаллическую решетку.

В принципе возможны оба механизма, и в литературе можно найти аргументы в пользу обоих вариантов. Некоторые энергетические расчеты показывают, что перенос к плоской поверхности с последующей поверхностной диффузией предпочтителен. Кроме того, скорость поверхностной диффузии выше по сравнению с объемной, особенно в разбавленных растворах. Но многие экспериментальные данные обычно трактуются в пользу прямого разряда.

6.3. НОРМАЛЬНЫЙ РОСТ И СЛОЕВОЙ РОСТ

Независимо от того, какой на деле механизм электроосаждения имеет место, рост атомно-шероховатой и относительно гладкой ступенчатой поверхности происходит по-разному. В первом случае имеется высокая плотность мест роста, беспорядочно расположенных близко друг к другу, и поэтому разряд и присоединение новых частиц происходит повсеместно. Фактически наблюдается только общее перемещение границы раздела между металлом и раствором в направлении нормали к поверхности. Поэтому в данном случае говорят о *нормальном росте*.

При ступенчатой поверхности атомы присоединяются к изломам на ступенях, в результате чего происходит перемещение ступеней вдоль грани, пока не заполнится весь слой. Поэтому в данном

случае говорят о *слоевом росте*. Разумеется, и при чисто слоевом росте можно найти результирующую скорость роста по нормали, поделив толщину одного слоя h на время его заполнения. Последнее равно $2x_0/v_t$, где $2x_0$ — расстояние между соседними ступенями, а v_t — скорость тангенциального перемещения ступени. Итак, скорость нормального роста в этом случае равна $v_n = v_t h / (2x_0)$. Эксперименты показывают, что макроскопические ступени одновременно растут в обоих направлениях: нормально и тангенциально (латерально), причем обе скорости роста примерно равны. Тогда для общей скорости нормального роста получается выражение

$$v_n = v_t [1 + h / (2x_0)]. \quad (6.2)$$

Между указанными выше двумя типами роста нет четкого различия. Нормальный рост есть предельный случай слоевого роста при полностью размытых ступенях. Если ступень не является атомарно гладкой, то на ней может осуществляться нормальный рост одновременно с тангенциальным.

О преимущественном характере роста можно судить постфактум по морфологии получаемой поверхности; иногда это единственный критерий. Как правило, при слоевом росте образуется поверхность с явной кристаллографической огранкой, различимой при микроскопическом рассмотрении. Удастся рассмотреть как определенные кристаллографические грани, так и ступени роста. Напротив, при нормальном росте морфология поверхности определяется прежде всего условиями устойчивости фронта роста, зависящими от распределения электрического поля, гидродинамических условий и адсорбции примесей.

Рассмотрим теперь более подробно кинетику нормального, затем слоевого роста, и далее — морфологию образуемой в этих случаях поверхности.

6.4. СКОРОСТЬ НОРМАЛЬНОГО РОСТА

Пусть осадок растет путем последовательного присоединения атомов к изломам на атомарно-шероховатой поверхности по механизму прямого встраивания при разряде в этих местах. Среднее расстояние между изломами обозначим как l , поверхностную плотность изломов как $1/l^2$, константы скорости элементарных процессов разряда и ионизации — соответственно k_c и k_a , концентрацию ионов-реагентов у поверхности обозначим c_s . Парциальные плотности тока присоединения (катодный процесс) и ионизации (анодный процесс) определяются соотношениями

$$i_c = (k_c c_s / l^2) \exp[-\alpha n F \eta / (RT)], \quad (6.3)$$

$$i_a = (k_a / l^2) \exp[(1 - \alpha) n F \eta / (RT)], \quad (6.4)$$

где n — число электронов, переносимых в единичном акте.

При низких перенапряжениях экспоненты линеаризуются, что дает линейную зависимость скорости роста тока i_c от перенапряжения η :

$$i_c = (k_c c_s / l^2) n F \eta / (RT); \quad (6.5)$$

при высоких перенапряжениях соотношение (6.3) справедливо для общей скорости, так как величина i_a пренебрежимо мала.

Плотность тока i связана со скоростью нормального роста линейной зависимостью

$$v_n = i V_m / (n F). \quad (6.6)$$

Уравнения (6.3) и (6.4) полностью соответствуют ранее полученным уравнениям (3.24) и (3.26) для скоростей катодного и анодного процессов, но в новых уравнениях через величину l учтена поверхностная плотность мест роста.

Отсюда следует, что если расстояние между изломами l зависит от перенапряжения, то обычные электрохимические уравнения для разряда и ионизации из (см. гл. 3) перестают соблюдаться.

Кроме того, значение поверхностной концентрации c_s отличается от c , если имеются диффузионные ограничения, как это установлено в гл. 4. Поскольку, как правило, $l \ll \delta$ (δ — толщина диффузионного слоя), то можно пренебречь дискретностью мест встраивания, тем более, что эти места непрерывно и быстро меняют свое положение на поверхности. Другими словами, можно считать, что вся поверхность перемещается по нормали с постоянной скоростью v_n . Важно, однако, что величина v_n мала по сравнению со скоростью диффузии, иначе было бы необходимо решать диффузионную задачу с движущейся границей. Это редко встречается в электрохимии, но при высоких плотностях тока возможно.

6.5. СКОРОСТЬ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ СТУПЕНИ ПРИ СЛОЕВОМ РОСТЕ

Если ад-ионы образуются на всей поверхности, а их включение в решетку происходит только на изломах, то суммарный процесс оказывается трехступенчатым. Два упомянутых выше процесса (с переносом заряда) разделены третьим — поверхностной диффузией. Поэтому уравнения, записываемые для плотности тока, должны содержать параметры всех трех процессов, включая коэффициент поверхностной диффузии D_s наряду с константами скорости и коэффициентами переноса стадий переноса заряда.

Обычно при этом предполагают (постулируют), что встраивание ад-ионов в изломы является очень быстрым по сравнению с двумя другими процессами. Поэтому концентрация ад-ионов у изломов считается равновесной. Кроме того, ад-ионы описывают как адатомы, т. е. их вхождение в решетку происходит без переноса заряда. В этих условиях зависимость i от η , полученная для модели линейной

диффузии, оказалась близкой к обычному уравнению БФ (3.30):

$$i = i_0 \{ \exp[-\alpha n F \eta / (RT)] - \exp[(1 - \alpha) n F \eta / (RT)] \} (\lambda / x_o) \tanh(x_o / \lambda). \quad (6.7)$$

Данное уравнение отличается от (3.30) только множителем $(\lambda / x_o) \tanh(x_o / \lambda)$. Здесь x_o — полуширина террасы между ступенями, а λ — так называемая глубина проникновения поверхностной диффузии, которая определяется как

$$\lambda = \{ [(D_s n F / k_c) \exp[-\alpha n F \eta / (RT)]] \}^{1/2}, \quad (6.8)$$

где k_c и α — соответственно константа скорости и коэффициент переноса для катодного процесса на террасе. При $\lambda \gg x_o$ величина гиперболического тангенса близка к x_o / λ , и тогда эти параметры выпадают из уравнения, которое приобретает обычную форму. В противоположном случае замедленной стадией становится поверхностная диффузия.

Значительно более общей является ситуация, когда встраивание не является быстрым. В этом случае кинетика образования аниона описывается скоростью v_{loc} :

$$v_{loc} = c_v k_1 \exp[-\alpha_1 z F \eta / (RT)] - c_{ad} k_2 \exp[\beta_1 z F \eta / (RT)] \quad (6.9)$$

(α_1 и β_1 — коэффициенты переноса для стадии образования ад-иона, k_1 и k_2 — константы скорости этой стадии, c_v — объемная концентрация ионов).

В стационарном случае данная скорость v_{loc} компенсируется скоростью потока поверхностной диффузии:

$$v_{loc} + \partial^2 c_{ad} / \partial x^2 = 0. \quad (6.10)$$

При этом граничное условие на ступени ($x = \pm x_o$) имеет вид

$$\partial c_{ad} / \partial x|_{x=\pm x_o} = \pm v^* x_o / D_s, \quad (6.11)$$

где v^* — средняя плотность потока.

Соответствующее решение можно записать как

$$c_{ad} = c_v (k_1 / k_2) \exp[-(\alpha_1 + \beta_1) z F \eta / (RT)] - v^* x_o \lambda D_s^{-1} \cosh(x / \lambda) / \sinh(x_o / \lambda), \quad (6.12)$$

где λ определено ранее. Для v_{loc} это соотношение приводит к выражению

$$v_{loc} = (v^* x_o / \lambda) \cosh(x / \lambda) / \sinh(x_o / \lambda) = (v^* x_o / \lambda) \coth(x_o / \lambda). \quad (6.13)$$

Рассмотрим предельные случаи. При $x_o \ll \lambda$ величина $\coth(x_o / \lambda)$ близка к единице, и это значит, что ток равномерно распределен по поверхности, как и в предыдущем случае (6.7) при этом условии. Наоборот, при $x_o \gg \lambda$ указанная величина близка к λ / x_o . В этой ситуации ток протекает только в узкой области вблизи ступени; это очень близко соответствует прямому разряду на ступенях, но без учета диффузии обратно в раствор.

Концентрация ад-ионов на ступенях, т. е. при $x = x_0$, равна

$$c_{st} = (c_v k_1 / k_2) \exp[-(\alpha_1 + \beta_1) z F \eta / (RT)] - v^* x_0 \lambda D_s^{-1} \coth(x_0 / \lambda). \quad (6.14)$$

Распределение концентрации ад-ионов между ступенями показано на рис. 6.4.

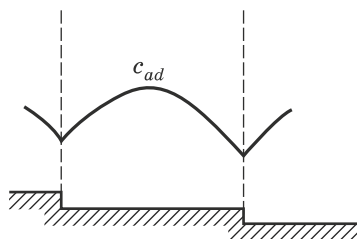


Рис. 6.4. Профиль концентрации ад-ионов между атомными ступенями

Если имеет место электрохимическая стадия на ступенях (окончательный разряд ад-ионов), то можно подставить полученное значение $c_{ad.st}$ в обычное уравнение Батлера–Фольмера для ступени, чтобы получить общее (суммарное) уравнение. Эта работа выполнена в [2].

Альтернативной возможностью является прямой разряд в местах роста. В этом случае диффузионные факторы обычно исключают из рассмотрения, а решение уравнения Батлера–Фольмера включает поверхностную плотность изломов. Однако при наличии диффузионных ограничений проблема сильно отличается от простого случая полностью размытых по поверхности активных центров.

Диффузию из объема к ступеням можно рассматривать как полуцилиндрическую (рис. 6.5). Для простоты ступень высотой h можно заменить полуцилиндром с такой же, как у ступени, площадью поверхности, т. е. с диаметром $2h/\pi$, при том же расстоянии между ступенями $2x_0$. Граничное условие на ступени может быть поставлено в виде $i = k(\eta)c_s$, причем объемная концентрация c_v за пределами диффузионного слоя равна c_0 . Еще одно упрощающее предположение состоит в том, что диффузионный слой имеет достаточную толщину: $\delta > x_0$. Но даже в столь упрощенном виде задача до сих пор не решена; тщательное решение должно дать зависимость плотности тока от толщины диффузионного слоя δ , высоты ступеней h , ширины террас $2x_0$, коэффициента диффузии D и кинетического коэффициента $k(\eta)$:

$$i^* = k c_0 \cdot f(k, h, x_0, \delta, D). \quad (6.15)$$

Возможная приближенная форма этого соотношения приведена в [3].

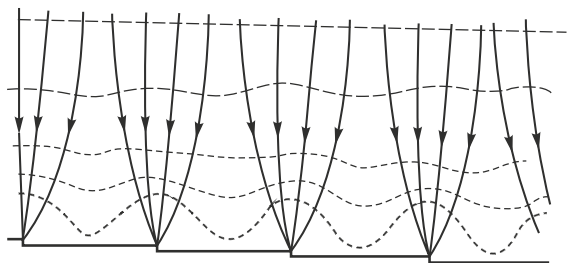


Рис. 6.5. Полуцилиндрическая диффузия к атомным ступеням (сечение плоскостью, перпендикулярной к ступеням): сплошные линии — направление диффузионных потоков к ступеням, пунктир — линии постоянной концентрации

6.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ МЕЖДУ СТУПЕНЯМИ РОСТА

При электроосаждении на ступенчатой поверхности, когда рост реализуется путем продвижения ступеней, компоненты общего перенапряжения различны в различных точках террасы. В непосредственной близости от точек вхождения новых атомов в решетку перенапряжение является полностью перенапряжением перехода (переноса заряда), но по мере удаления от ступеней возрастает концентрация ад-ионов, и вместе с ней — перенапряжение поверхностной диффузии. Градиент поверхностной концентрации является движущей силой поверхностной диффузии, которая и поставляет материал к ступеням роста. Если концентрация ад-ионов становится выше равновесной, то возникает возможность образования новых зародышей; эта вероятность достигает резкого максимума на половине расстояния от ступеней (если ступень поглощает ад-ионы одинаково как с верхней террасы, так и с нижней).

В этой области, наиболее удаленной от ступени, концентрация ад-ионов наиболее высока, а скорость осаждения минимальна, так как здесь может иметь место равновесие между осаждением новых ионов на поверхность и их обратным потоком в раствор. Но в этой же области наблюдается и максимальная вероятность нуклеации; другими словами, в этих точках максимальным является перенапряжение кристаллизации, и здесь же расположены полосы с максимальной скоростью образования новых зародышей.

В этом случае сложно найти среднюю скорость образования зародышей по всей поверхности, так как локальная скорость сильно зависит от распределения концентрации ад-ионов (или адатомов). Возможное приближение к решению этой задачи состоит в следующем. Пусть зависимость скорости нуклеации от координаты x есть $J(x)$; эта зависимость, как мы отметили, имеет острый максимум при $x = 0$

(начало координат мы помещаем в середину террасы и рассматриваем одномерную задачу).

Средняя величина J_{cp} равна x_0

$$J_{\text{cp}} = 1/(2x_0) \int_{-x_0}^{x_0} J(x) dx. \quad (6.16)$$

Однако в случае острого максимума интеграл в (6.16) приближенно равен

$$J_{\text{cp}} = \pi/(2x_0)[2J(0)^3/|d^2J(0)/dx^2|]. \quad (6.16a)$$

Следовательно, среднюю величину J_{cp} можно найти по данным о максимальном значении $J(0)$ и о кривизне данной зависимости в максимуме.

Скорость двумерной нуклеации в логарифмической форме имеет вид

$$\ln J = \ln K_1 - \pi \sigma^2 s^2 / (k_B T z e \eta), \quad (6.17)$$

где $\eta = k_B T / (z e) \ln(c/c_o)$, σ — удельная поверхностная энергия, s — поверхность, приходящаяся на один атом, c и c_o — концентрация и равновесная концентрация ад-ионов (адатомов).

Формула (6.17) является аналогом (5.45) для двумерного случая и по форме соответствует выражению (5.47). После подстановки в (6.17) соотношения для η , в котором использованы более простые, чем в (6.1), индексы у концентраций c , приходим к следующему уравнению:

$$\ln J = \ln K_1 - \pi (\sigma s / k_B T)^2 / \ln(c/c_o). \quad (6.17a)$$

Величина K_1 определяется частотами присоединения новых атомов к критическому зародышу и фактором Зельдовича, который учитывает отклонение функции распределения кластеров по размерам от равновесной. При $c \rightarrow c_o$ скорость нуклеации резко падает, и поэтому вблизи ступеней и новых зародышей (т. е. мест роста) нуклеация не происходит.

Средняя скорость нуклеации J_{cp} в этом случае определяется как

$$J_{\text{cp}} = 0,5 K_1 \int_{-x_0}^{x_0} \exp[\pi (\sigma s / k_B T)^2 / \ln(c/c_o)] dx. \quad (6.18)$$

Чтобы упростить вычисление этого интеграла, можно заменить сложный концентрационный профиль ад-ионов простой функцией $c(x) = c_{\text{max}} - kx^2$. Соответствующие вычисления [4] показали, что отношение средней скорости к максимальной (наблюдаемой на полпути между ступенями) близко к

$$J_{\text{cp}}/J_{\text{max}} \approx k_B T (c_{\text{max}}/c_o - 1)^{1/2} / (2\sigma s). \quad (6.19)$$

Другой метод вычислений дал близкую величину

$$J_{\text{cp}}/J_{\text{max}} \approx k_B T \ln(c_{\text{max}}/c_o) / [2\sigma s (1 - c_o/c_{\text{max}})^{1/2}]. \quad (6.20)$$

Это отношение примерно равно доле ширины террасы, на которой скорость нуклеации падает вдвое по сравнению с максимальной. Очевидно, что если это расстояние имеет атомарные размеры, то полученный результат равносильно тому, что нуклеация происходит только в точках, соответствующих $x=0$. При достаточно широких террасах можно считать, что наиболее интенсивная нуклеация происходит в полосе, составляющей около одной десятой от ширины террасы.

6.7. ВЛИЯНИЕ АДсорбции НА СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Обычно полагают, что перенос заряда происходит на однородной поверхности. Такой подход не учитывает специфику электрокристаллизации, которая имеет место на поверхности со ступенями и изломами, играющими в этих процессах доминирующую роль. В присутствии адсорбата часть изломов блокируется, в результате чего количество мест роста уменьшается.

В приближении Лэнгмюра доля заблокированных изломов составляет

$$n_1 = c_{st} / \{c_{st} + K \exp[-Q/(RT)]\}, \quad (6.21)$$

где c_{st} — концентрация частиц адсорбата вблизи ступеней, Q — энергия адсорбции. Соотношение (6.21) непосредственно следует из уравнения изотермы Лэнгмюра

$$n_1 / (1 - n_1) = B c_{st}, \quad B = K^{-1} \exp[Q/(RT)]. \quad (6.22)$$

Расстояние L между свободными изломами увеличивается по сравнению с равновесной величиной L_o , которая наблюдается в отсутствие адсорбции и определяется только температурой (равновесная концентрация изломов определяется величиной уменьшения энтропии):

$$L = L_o / (1 - n_1) = L_o \{1 + c_{st} / K \exp[Q/(RT)]\} \equiv L_o (1 + \xi c_{st}). \quad (6.23)$$

При росте кристалла путем перемещения ступеней скорость этого процесса v обратно пропорциональна L , и поэтому

$$v = v_o (1 - n_1) = v_o / (1 + \xi c_{st}), \quad (6.24)$$

где через v_o обозначена скорость роста в отсутствие адсорбции.

Если изотерма адсорбции на изломах известна, то можно определить кинетику роста; наоборот, по известному изменению кинетики роста при адсорбции можно вычислить энергию адсорбции Q .

В случае нормального роста, т.е. роста путем присоединения атомов не к ступеням, а к изломам на атомно-шероховатой поверхности, скорость роста обратно пропорциональна квадрату расстояния между изломами. Но в этом случае $L = L_o / (1 - n_1)^{1/2}$, и поэтому соотношение (6.24) остается в силе.

Необходимо учитывать, что доля заблокированных мест роста может быть значительно выше, чем средняя степень заполнения θ , измеренная каким-либо независимым методом (например, по емкости

двойного слоя), так как адсорбция на изломах является предпочтительной. Это может быть причиной общей нелинейной зависимости i от θ . Другими словами, блокирующий эффект выражается не простой зависимостью

$$i_{\theta} = i_{\theta=0}(1 - \theta), \quad (6.25)$$

где $i_{\theta=0}$ — плотность тока при нулевом заполнении, а требует более сложного выражения. Хорошо известное уравнение

$$i_{\theta} = i_{\theta=0}(1 - \theta)^r, \quad (6.26)$$

а также уравнения с экспоненциальным множителем могут отражать именно преимущественное блокирование мест роста.

По этой же причине полное блокирование может наступить при $\theta \ll 1$. В этих условиях изменяется характер кристаллизации и может начаться образование новых зародышей независимо от существующих ступеней.

Еще одна причина ингибирования электроосаждения в присутствии адсорбированных примесей — это снижение коэффициента поверхностной диффузии. Даже если эта стадия не является лимитирующей, она может стать таковой при некотором достаточном заполнении.

6.8. ОМИЧЕСКОЕ ПАДЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ У РАСТУЩЕЙ СТУПЕНИ

Вопрос о распределении плотности тока по поверхности обычно рассматривается для случая, когда активные центры полностью «размазаны» по всей поверхности. Однако при локализации мест роста в их окрестности возникает омическое падение напряжения.

Если ток концентрируется на ступенях высотой h , это омическое падение напряжения приблизительно равно

$$\Delta U \approx i\rho\delta \ln(\pi\delta/h) \approx i\rho\delta[1 + \ln(\delta/h)], \quad (6.27)$$

где δ — толщина диффузионного слоя. В отсутствие такого «сжатия» электрического поля у ступени получаем $\Delta U = i\rho\delta$, следовательно, слагаемое $i\rho\delta \ln(\delta/h)$ связано с дополнительным падением напряжения.

Когда расстояние между ступенями (ширина террасы) $2x_0$ меньше δ , то происходит перекрытие полей вблизи ступеней, и тогда падение напряжения ΔU можно представить как сумму двух слагаемых — разности потенциалов в однородном электрическом поле толщиной $(\delta - x_0)$ и в поле с цилиндрической симметрией радиуса $r = x_0$:

$$\Delta U \approx i\rho(\delta - x_0) + i\rho x_0 \ln(\pi x_0/h) \approx i\rho\delta + i\rho x_0 \ln(x_0/h). \quad (6.28)$$

В этом случае сжатие поля дает дополнительное слагаемое $i\rho x_0 \ln(x_0/h)$. В общем случае можно считать, что концентрация поля

вблизи некоторых линий приводит к дополнительному омическому скачку потенциала, равному

$$\Delta U \approx i\rho l \ln(l/h), \quad (6.29)$$

где l — меньшая из величин δ и x_0 . Если же разряд идет на узких полосах шириной λ (см. выше), h следует заменить на λ .

Данная поправка невелика, так как $\ln(l/h)$ обычно не превосходит 10, а значение l мало.

Другой возможный случай — это концентрация поля не вблизи линий, а вблизи некоторых точек (точнее, их окрестностей, или пятен некоторого радиуса). В этих условиях

$$\Delta U \approx i_s \rho / (\pi r), \quad (6.30)$$

где r — радиус пятна, i_s — ток на одно пятно. Пусть теперь θ — доля поверхности, занятая такими местами роста, а N — число пятен на единице площади поверхности. Тогда $r = [\theta / (\pi N)]^{1/2}$, $i_s = i/N$ и, наконец, получаем

$$\Delta U \approx i\rho(\pi N\theta)^{-1/2}. \quad (6.31)$$

При $\theta \ll 1$ среднее расстояние между пятнами примерно равно $l = N^{-1/2}$, следовательно,

$$\Delta U \approx i\rho l / (\pi\theta)^{1/2}. \quad (6.32)$$

Эксперименты показывают, что в некоторых системах омическое падение напряжения сопоставимо по своей величине с электрохимическим перенапряжением, т. е. достигает 100 мВ [5]. Это означает, что доля «работающей» поверхности составляет менее 1%.

6.9. РАЗМЕР ЗЕРЕН ОСАДКА КАК ФУНКЦИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

При теоретическом анализе размера зерен кристалла часто обсуждается вопрос о соотношении скоростей нуклеации и роста. Обычно считается, что при высокой скорости образования зародышей и низкой скорости роста образуются мелкие зерна, и наоборот. Это правило действительно соблюдается, однако очевидно, что скорости нуклеации и роста имеют разные размерности, и сравнивать их нельзя.

В то же время легко понять, что если каждый зародыш вырастает в одно зерно, то объем этого зерна определяется как

$$V = iV_m / (JzF) = iv / (Jze) \quad (6.33)$$

(i — плотность тока, V_m — молярный объем металла и J — скорость нуклеации, выраженная в $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$, v — объем на один атом).

Как i , так и J зависят от перенапряжения процесса. Если записать суммарное перенапряжение с учетом концентрационных факторов, то «исправленная» величина η связана с i и J и, как было показано

выше:

$$\ln i = \ln i_0 + \alpha z e \eta / (k_B T), \quad (6.34)$$

$$\ln J = K_1 - K_2 / \eta^2. \quad (6.35)$$

Подстановка этих выражений в (6.33) приводит к соотношению

$$\ln V = \ln[v/(ze)] + \ln i_0 - K_1 + \alpha z e \eta / (k_B T) + K_2 / \eta^2. \quad (6.36)$$

В правой части (6.36) перенапряжение входит в два слагаемых, одно из которых пропорционально η , а другое обратно пропорционально η^2 . Такая комбинация всегда дает зависимость, имеющую минимум. Это означает, что объем зерна должен быть минимальным при соответствующем перенапряжении, которое можно найти дифференцированием уравнения (6.36):

$$d \ln V / d \eta = \alpha z e / (k_B T) - 2 K_2 / \eta^3. \quad (6.37)$$

Отсюда, приравнявая (6.37) к нулю, получаем

$$\eta = [2 K_2 k_B T / (\alpha z e)]^{1/3}. \quad (6.38)$$

При трехмерной нуклеации K_2 выражается как

$$K_2 = A \sigma^3 s^3 / (k_B T z^2 F^2), \quad (6.39)$$

где A — множитель порядка единицы, зависящий от формы зародыша, s — поверхность, соответствующая одному атому в монослое, а σ — удельная поверхностная энергия металла. Таким образом, получаем

$$\eta = [\sigma s / (ze)] (2A / \alpha)^{1/3} \quad (6.40)$$

(необходимо повторить, что эта величина не содержит концентрационного перенапряжения).

Подставляя реальные величины σ и s , можно убедиться, что перенапряжение, соответствующее минимуму, может составить сотни милливольт и более. Такие значения редко достижимы при электроосаждении, и поэтому обычно имеет место уменьшение размеров зерен при увеличении перенапряжения. Тем не менее при очень высоких плотностях тока были действительно получены осадки с крупными зернами [6].

Более сложно оценить минимальный размер зерен, отвечающий перенапряжению, вычисляемому по формуле (6.40). Для этого следует прежде всего найти величину K_1 . Соответствующее выражение можно вывести из (5.45), подставив величины σ , ΔG , ω и т. д.:

$$K_1 \approx \ln N + \ln[v/(ze)] + (1 - \alpha) \ln i_0 + 1/2 \ln[A \sigma / (k_B T)]. \quad (6.41)$$

Здесь N обозначает количество активных центров на единицу поверхности. Подставив в (6.36) эту величину K_1 , а также η из (6.40), имеем

$$\ln V_{\min} \approx 2/3 (2A \alpha^2)^{1/3} \sigma S_m / (RT) - \ln N - 1/2 \ln[A \sigma / (k_B T)], \quad (6.42)$$

где S_m — площадь, приходящаяся на моль атомов, т. е. $S_m/(RT) = s/(k_B T)$.

Далее, принимая во внимание, что коэффициент при первом слагаемом близок к единице, получаем

$$V_{\min} \approx N^{-1} [k_B T / (A\sigma)]^{1/2} \exp[\sigma S_m / (RT)]. \quad (6.43)$$

Отсюда минимальная величина диаметра зерна

$$D_{\min} \approx [k_B T / (A\sigma N^2)]^{1/6} \exp[\sigma s / (3k_B T)]. \quad (6.44)$$

Интересно отметить, что этот минимальный размер зависит в основном от N и σ и не зависит от плотности тока обмена.

При подстановке реалистичных значений s и σ , а также максимально возможного N получается $D_{\min} \approx 3$ нм, что соответствует аморфным осадкам. Уменьшить эту величину можно только снижением σ , т. е. добавлением ПАВ к раствору.

Если осаждение происходит путем двумерной нуклеации, то выражение (6.35) для J заменяется формулой (6.19), подстановка которой в (6.33) не дает минимума: чем больше η , тем меньше D . Этот случай наиболее типичен. Но в более общем случае (имеется в виду возможность частичного переноса заряда при образовании ад-ионов) при втором слагаемом в (6.45) возникает некоторый множитель β (коэффициент частичного переноса заряда), который может быть близок к множителю α в (6.36), и тогда вновь возникает возможность появления минимума для зависимости диаметра зерна D от электродного потенциала η .

Намеченная здесь картина является идеализированной и может сильно искажаться, если зерно образуется из нескольких когерентных зародышей, а также по другим причинам. Но она представляется адекватной при описании осаждения на аморфные или полированные поверхности, особенно в тонких слоях.

6.10. МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПАКТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

6.10.1. Морфологические типы поверхностей осадков

Морфологические особенности поверхности осадков зависят от скорости осаждения, степени адсорбции примесей и — в меньшей степени — от всего набора условий осаждения: температуры, природы и концентрации электроактивных частиц, электрического режима, присутствия посторонних катионов и анионов, pH раствора и, наконец, от характера основы, кристаллографической ориентации и предварительной обработки. Основа, как правило, сохраняет свое влияние лишь до некоторой толщины осадка, после которой структура последнего полностью определяется условиями электроосаждения.

Это значит, что для конкретного набора условий осаждения существует определенная морфология поверхности, которая является сравнительно устойчивой в этих условиях. Каждая выходящая на поверхность кристаллографическая грань обладает своей плотностью мест роста; при ее разрастании у краев возникают грани (с разными индексами Миллера), которые также растут согласно присущим им характеристикам.

Изменения потенциала электрода и средней плотности тока приводят к изменению скорости элементарного акта переноса заряда и одновременно к изменению плотности ступеней и других характеристик каждой грани. Новым условиям отвечает новая, изменившаяся форма роста. Можно предположить, что устойчивая форма соответствует некоторому экстремальному принципу, например обеспечивает максимальную скорость роста при заданном потенциале, или, скорее, дает экстремум некоторому функционалу, включающему как энергетические, так и кинетические параметры. Насколько нам известно, с этой точки зрения данную проблему до сих пор никто не рассматривал. К сожалению, до сих пор рассмотрение морфологии растущей поверхности пока ограничивается в основном качественным описанием.

Обычно при электрокристаллизации, в зависимости от ее условий, возникает один из нескольких характерных типов фигур роста, наблюдаемых как на монокристаллических, так и на поликристаллических и бесструктурных основах. Использование в подобных исследованиях монокристаллов с определенной ориентацией позволяет значительно более четко выявить особенности роста, особенно на первых этапах, когда влияние основы преобладает. Сильное влияние примесей вынуждает проводить изучение морфологии поверхности в специально очищенных растворах, особенно при фундаментальных исследованиях. Тем не менее большая часть имеющихся экспериментальных данных получена при разной степени чистоты электролитов, и поэтому делать какие-либо выводы из сопоставления этих результатов затруднительно.

Наиболее часто встречаются в осадках металлов пирамидальные, слоистые, блочные и ребристые структуры поверхности. Характерным элементом большинства структур являются макроступени. Особыми случаями являются: образование спиралей роста, сферических сегментов, нитевидных кристаллов (вискеров) и дендритов. Для выявления этих типов поверхности нередко достаточно оптических увеличений, но наиболее подходящим инструментом для исследований морфологии является сканирующий электронный микроскоп. Для высокого разрешения отдельных микроступеней и других тонких деталей в последнее время часто с успехом применяется туннельная микроскопия.

6.10.2. Пирамиды и спирали

Пирамидальный рост неоднократно наблюдался разными исследователями на меди, свинце, серебре, кадмии и других металлах. Это наиболее характерная форма для низких скоростей роста, соответствующих плотностям тока $i = 0,01 - 0,02 \text{ А/см}^2$ или меньше, низким перенапряжениям (менее 0,02 В) при отсутствии или при слабой адсорбции примесей. Плотность тока при этом имеет порядок плотности тока обмена для данной системы. Часто встречаются усеченные пирамиды, особенно в присутствии небольших количеств примесей. Обычно полагают, что усечение обусловлено блокированием роста вершины адсорбированными примесями.

Пирамиды не наблюдаются при осаждении на высокоиндексные грани. Возможно, что именно в этом состоит причина перехода от пирамидальной к блочной морфологии при увеличении плотности тока, когда у границ монокристаллических областей формируются грани с высокими индексами Миллера, что приводит к усилению роли вицинальных граней.

Экспериментально наблюдавшиеся пирамиды были обычно трех-, четырех- и шестигранные (очень редко — пятигранные, являющиеся результатом двойникования), в зависимости от ориентации подложки. Грани пирамид имели ступенчатое строение, причем высота ступени h изменялась в пределах от десятков до тысяч монослоев, в зависимости от адсорбции различных частиц на поверхности. Расстояние между ступенями (ширина террас) зависит в основном от плотности тока. Имеет место соотношение [7]

$$\operatorname{tg} \alpha = h/d = k \ln i, \quad (6.45)$$

где α — угол наклона грани к плоскости основы.

Этот угол может изменяться непрерывно, поэтому индексы Миллера граней пирамид обычно высокие. Размер пирамид возрастает пропорционально толщине осадка.

Пирамидальный рост можно рассматривать как особый случай спирального роста. Явно выраженные спирали обнаруживаются при электроосаждении много реже, чем пирамиды; они также образуются на гранях подложки с низкими индексами. При повышении плотности тока шаг спиралей уменьшается, но скорость их продвижения меняется незначительно. Спирали отличаются от пирамид величиной наклона спиральной поверхности к основе: если для пирамид $\operatorname{tg} \alpha$ обычно не меньше 0,1, то спирали характеризуются значением $\operatorname{tg} \alpha \approx 0,01$. Механизмы образования пирамид и спиралей, по-видимому, близки; в обоих случаях играют роль винтовые дислокации или их группы. Согласно теории роста на винтовых дислокациях, шаг спирали равен радиусу критического зародыша; поэтому увеличение плотности тока приводит к сужению ступеней и, соответственно, к увеличению угла α , в соответствии с (6.45).

Природа винтовых дислокаций неясна. Спирали могут образоваться непосредственно на дефектах основы, но в случае больших толщин основную роль играют дислокации, возникшие в процессе роста кристалла. Этот вопрос обсуждается в гл. 14.

6.10.3. Слоистая или пластинчатая морфология.

Другие морфологические типы

Слоистые или пластинчатые морфологические типы поверхностей часто встречаются при электроосаждении. Ориентация и вид этих слоев определяются ориентацией основы: на гладких поверхностях с индексами (100), (111) и (110) наблюдались довольно крупные плоские пластины, в то время как на гранях с высокими индексами образуются слои с грубой поверхностью.

Макрослой содержит множество микроступеней, и при эпитаксиальном росте располагаются параллельно некоторой плоскости с низкими индексами в подложке. Слои могут образовывать террасы с разной высотой и шагом. Влияние подложки в этом случае может прослеживаться вплоть до толщин в десятки микрометров.

При увеличении толщины осадка толщина и шаг макроскопических слоев возрастают практически линейно. Скорости латерального и нормально роста одинаковы, но высота (толщина) слоя много меньше ширины террасы, и поэтому основная масса осаждаемого металла идет на рост по нормали, а не на тангенциальное перемещение ступеней. Это следует из формулы (6.2) при $x_0 \gg h$.

При перенапряжениях свыше 0,1 В слои часто переходят в блоки, которые являются особым типом слоистого строения поверхности. Область перехода сильно зависит от присутствия загрязнений, что приводит к очень низкой воспроизводимости результатов. Видимо, важную роль при этом играют процессы многократного двойникования, которые начинаются при перенапряжениях 0,02 В и выше. Следует подчеркнуть, что именно повторяющееся двойникование является процессом, приводящим к получению поликристаллического осадка на монокристаллической грани основы (наряду с некогерентной нуклеацией, которая играет роль на первом этапе роста).

Ребристые и гребнеподобные структуры, иногда образуемые наряду с другими формами, являются, так же как блоки и террасы, частным случаем слоистого роста; их отличительной особенностью является более сильный наклон слоев к поверхности. Гребни также располагаются вдоль определенных кристаллографических (низкоиндексных) направлений.

Особым морфологическим типом являются так называемые «соматонидные» структуры, поверхность которых является очень гладкой и состоит из беспорядочно расположенных сферических сегментов разных размеров. При небольших толщинах осадков эти сегменты (напоминающие под микроскопом полусферы, но в действительности

имеющие большое отношение диаметра к высоте) появляются сначала в отдельных местах, но постепенно заполняют всю поверхность и перекрывают друг друга. Нередко образуются и новые (вторичные) сегменты на поверхности более ранних, чаще всего внутри трехгранных углов, образуемых на границе трех сегментов.

Этот морфологический тип характерен для высоких перенапряжений (сотни мВ). Он формируется при нормальном росте в присутствии ПАВ, при выделении водорода и в присутствии коллоидных или фазовых пленок на поверхности. Внутренняя структура осадков этого типа очень мелкозернистая. Каждый сферический сегмент состоит из большого числа очень мелких беспорядочно ориентированных субзерен (размером менее 100 нм) и содержит большое количество двойников. Очень редко в таких сегментах проявляются некоторые черты кристаллографической огранки: на поверхности обнаруживаются мелкие пирамиды и ребра. Вероятно, это связано с выходом на поверхность двойниковых границ.

6.10.4. О природе макроступеней

Какова причина группирования моноатомных ступеней в макроскопические пачки? Вероятно, сама по себе энергетическая выгодность такой конфигурации дела не решает, так как речь идет не о равновесной форме, а о форме роста, которая в большей степени определяется не энергетическими, а кинетическими факторами.

Считается, что основная причина группирования (эшелонирования) ступеней состоит в том, что скорость их перемещения зависит от расстояния между ними. Эта зависимость особенно сильно проявляется в присутствии адсорбированных примесей: последующая близкая ступень перемещается по свежееобразованной поверхности, в то время как более дальняя — по поверхности, успевшей покрыться адсорбатом; поэтому их скорости различны. Второй причиной такой зависимости является различие в диффузионных потоках к ступеням в этих двух случаях.

Количественный анализ группирования выполнен в [8]; показано, что основной характеристикой процесса является общее количество ступеней, проходящих через данную точку поверхности в единицу времени при росте кристалла. Это количество q получило название «поток ступеней». Установлено, что условием образования устойчивой макроступени является положительный знак второй производной (условие А. А. Чернова):

$$d^2q/dk^2 > 0 \quad (6.46)$$

(k — частота расположения ступеней). Это следует из довольно простых геометрических соображений. В последнее десятилетие данное направление интенсивно развивается.

Еще одна причина объединения ступеней в группы состоит в том, что более высокие (толстые) пачки ступеней движутся медленнее тонких. Поэтому достаточно случайного образования одной двухатомной ступени, чтобы следующая одноатомная начала ее догонять; так образуется трехатомная ступень, и т. д. Результирующая морфология поверхности будет зависеть от первоначальных флуктуаций. Точно так же случайное отклонение от регулярного расположения ступеней друг относительно друга неизбежно приводит к группированию при соблюдении условия Чернова (6.46).

Общая картина усложняется также изменениями концентрации вблизи макроступеней, обусловленными расходом кристаллизующегося материала (ионов в растворе): уходящая вперед ступень оставляет позади локально истощенный раствор. Сочетание этого явления с адсорбцией, замедляющей движение ступеней, а также с вторичной нуклеацией, формирующей новый слой поверх первого, и приводит к образованию слоистых и блочных структур. Количественно данное явление пока не проанализировано.

Еще одна причина группирования и вообще коллективных явлений на уровне морфологии поверхности может состоять в нелинейности соответствующих дифференциальных уравнений, описывающих движение ступеней. Возможно, в рамках уравнений типа известного уравнения Кортевега–де Фриза вся проблема может найти адекватное описание. До настоящего времени, насколько нам известно, этот вопрос также никем не рассмотрен. Наконец, есть еще одно явление, влияющее на образование ступеней; это барьер Эрлиха–Швебеля, затрудняющий вхождение атома в ступень.

6.11. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ (НЕРЕГУЛЯРНАЯ) ШЕРОХОВАТОСТЬ

Образование макроступеней приводит к некоторой шероховатости растущей поверхности, которая при обычных условиях имеет порядок 0,1 мкм, но сильно зависит от конкретного металла и условий кристаллизации. Большой масштаб имеет шероховатость, связанная с поликристаллическим характером поверхности. Места на поверхности, имеющие разную кристаллографическую ориентацию, имеют и разные локальные плотности тока, даже если перенапряжение одинаково по всей поверхности; это приводит и к неодинаковым скоростям роста.

Рассмотрим эволюцию шероховатости на простой модели поверхности, состоящей из двух типов граней. Пусть разница плотностей тока на них составляет Δi при средней плотности тока i . Для средней толщины осадка h и среднего размера зерен D ($h \gg D$) число зерен по толщине составляет величину $N = h/D$. Если в данной точке поверхности формировался один и тот же тип зерен, то разница в толщинах между разными местами будет равна $\Delta h = h\Delta i/i$. Но при стохастическом образовании зерен обоих типов эта разница высот пропорциональна

не величине h , а $h^{1/2}$. Результирующую зависимость можно для среднеквадратичной шероховатости H записать как $H = Kh^{1/2}$ [9].

Зависимость такого типа неоднократно наблюдалась экспериментально наряду с некоторыми другими. Так, например, часто имеет место пропорциональность шероховатости толщине покрытия $H = Kh$, а также возможны зависимости вида $H = Kh^\xi$, где $0,5 < \xi < 1$. Переход к таким функциям может быть связан с возрастанием размеров зерен при утолщении осадка; действительно, зерна с большей скоростью роста постепенно выходят из игры, и общее количество одновременно растущих зерен уменьшается. Это явление называют *теорией геометрического отбора*.

Как будет показано в гл. 8, наиболее характерной зависимостью $H(h)$ является логарифмическая. Поэтому многие другие функции просто могут соответствовать различным участкам логарифмической кривой. В контексте кристаллической структуры осадков важно подчеркнуть, что кристаллографические неоднородности, включая границы зерен, дислокации и другие несовершенства структуры, имеют определенное влияние на эволюцию шероховатости, наряду с такими факторами, как массоперенос, гидродинамика и электрохимические условия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Danilov A. I. et al. *Electrochimica Acta* **50**, 5032 (2005).
2. Гамбург Ю. Д. *Электрохимия* **16**, № 1, 80 (1980).
3. Чернов А. А. // Современная кристаллография. Т. 1. — М.: Наука, 1980. — С. 7–232.
4. Гамбург Ю. Д. *Электрохимия* **35**, № 5, 658 (1999).
5. Лежава Т. И. Акселерация при электроосаждении металлов. Докт. дис. — М.: Институт электрохимии им. Фрумкина, 1989.
6. Гамбург Ю. Д. *Электрохимия* **35**, № 10, 1157 (1999).
7. Seiter H., Fisher H., Albert L. *Electrochimica Acta* **2**, 97 (1960).
8. Чернов А. А. *Успехи физических наук* **73**, № 2, 277 (1961).
9. Гнусин Н. П., Коварский Н. Я. Шероховатость электроосажденных поверхностей. — Новосибирск: Наука, 1979.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА В ОБЪЕМЕ ЭЛЕКТРОЛИТА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА ПО ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

7.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Скорость роста, состав, микроструктура и свойства электроосажденного металла или сплава в значительной мере определяются распределением потенциала и тока на электроде. Поэтому важно понимать и предсказывать явления, влияющие на распределение тока и потенциала. Например, неравномерное распределение тока приводит к неравномерному распределению толщины покрытия, что может отрицательно влиять на его функциональные свойства.

Распределение тока зависит от таких характеристик электрохимической системы, как перенос реагирующих частиц к электроду (1), геометрия электрохимической ячейки, а именно, положение и форма электродов, конфигурация самой ячейки (2) и свойства электролита и границы электролита с поверхностью электрода (3). На практике обычно выбирают такой электролит, который при прочих равных условиях обеспечивает лучшее (в большинстве случаев — наиболее равномерное) распределение тока и металла.

Задача о распределении тока и потенциала в определенной (заданной) ячейке при заданном электролите является чрезвычайно сложной. Обычно необходимо принять во внимание, что поток заряженных частиц в растворе управляется диффузией (благодаря градиенту концентрации), миграцией (благодаря наличию электрического поля) и конвекцией (благодаря макроскопическому движению электролита). Вычисление скорости конвекции требует учета баланса массы вещества в комбинации с уравнениями для электрического потенциала. Задача упрощается при рассмотрении разбавленного раствора, в котором конвекция отсутствует. Это позволяет обсудить характер распределения тока на нескольких примерах, важных для практических приложений.

В этой связи можно сформулировать две задачи. Первая из них состоит в вычислении конкретного распределения поля и тока в заданной области и при заданных граничных условиях. Вторая задача — это экспериментальное и/или расчетное нахождение характеристики раствора — так называемой рассеивающей способности (РС), позволяющей сравнивать его с другими растворами по степени

равномерности толщины осаждаемого металла. К этим задачам можно добавить третью — расчет и конструирование электрохимического устройства (*электролизера*) исходя из заданного распределения тока.

Подобные задачи неоднократно возникали как при нанесении гальванопокрытий, так и при рассмотрении размерной электрохимической обработки, при моделировании электролизеров и т. д. В данной главе рассмотрены важнейшие стороны этой проблемы.

7.2. ПЕРВИЧНОЕ, ВТОРИЧНОЕ И ПРЕДЕЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯ. ПОЛЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В электрохимической ячейке электролит занимает объем V и ограничен поверхностью S , состоящей из проводящих и непроводящих стенок. Когда через ячейку идет ток, электрический потенциал в разных точках объема V различен, т. е. $\Phi = \Phi(x, y, z)$, в то время как в разных точках поверхности различна плотность тока: $i = i(x, y, z)$. Ток через непроводящие части поверхности равен нулю; суммарные токи через катодные и анодные участки проводящей поверхности равны друг другу и противоположны по знаку (так как не происходит накопления заряда). Локальные плотности тока определяются соответствующими градиентами потенциала вблизи поверхности S .

Как следует из электростатики, решение задачи о распределении потенциала по объему V заключается в нахождении функции Φ , удовлетворяющей уравнению

$$\operatorname{div}[(1/\rho)\operatorname{grad}\Phi] + F\sum_i z_i \operatorname{div}(D_i \operatorname{grad} c_i) = 0, \quad (7.1)$$

в котором $\rho(x, y, z)$ — удельное электрическое сопротивление электролита (которое, вообще говоря, зависит от координат из-за вызванных прохождением тока неравномерностей концентрации и температуры), c_i , z_i и D_i соответственно концентрации, заряды и коэффициенты диффузии частиц типа i , F — постоянная Фарадея. В условиях постоянства сопротивления и отсутствия градиентов концентрации (что нередко допустимо) уравнение (7.1) упрощается до уравнения Лапласа

$$\Delta\Phi = \partial^2\Phi/\partial x^2 + \partial^2\Phi/\partial y^2 + \partial^2\Phi/\partial z^2 = 0. \quad (7.2)$$

Здесь рассматривается стационарный случай, и, кроме того, считается, что условие электронейтральности выполняется во всех точках области V : плотность заряда в любом физически бесконечно малом объеме равна нулю.

Решение уравнения Лапласа, т. е. конкретный вид искомой функции Φ , определяется граничными условиями, которые зависят от типа границы. На непроводящих стенках производная Φ по направлению нормали \mathbf{n} равна нулю:

$$\partial\Phi/\partial\mathbf{n} = 0. \quad (7.3)$$

На проводящих поверхностях — катоде и аноде потенциал постоянен, например, можно считать, что $\Phi_a = 0$, $\Phi_c = U$, где U — приложенная разность потенциалов.

Эта совокупность условий соответствует приближению так называемого *первичного распределения потенциала*, или первичного поля. В условиях этой аппроксимации скачки потенциала на границах электрода с раствором постоянны и не зависят от локальной плотности тока.

Во втором предельном случае, когда через электроды протекает ток, используется аппроксимация

$$\partial\Phi/\partial n = \text{const} = i\rho. \quad (7.4)$$

Это приближение называют *предельным распределением потенциала*, или предельным полем.

Решение указанной задачи дает распределение потенциала $\Phi(x, y, z)$; одновременно мы получаем и очень важную информацию о распределении тока по всей поверхности электродов, так как локальная плотность тока равна

$$i = \rho^{-1} \partial\Phi/\partial n. \quad (7.5)$$

Первичное распределение потенциала Φ_1 соответствует *первичному распределению тока* (ПРТ), которое, как будет показано, является наименее равномерным при заданной геометрии системы. При этом поверхность раствора, прилегающая к электроду, эквипотенциальна, и линии тока, соответствующие градиенту потенциала, нормальны к поверхности, как это показано на рис. 7.1.

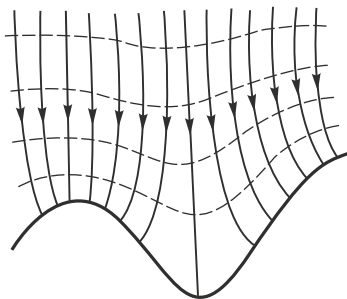


Рис. 7.1. Эквипотенциальные линии (штриховые) и линии тока (со стрелками) вблизи электрода в приближении первичного распределения поля

Предельное поле, напротив, соответствует абсолютно равномерному распределению плотности тока: $i = I/S$. В этом случае (как и в промежуточных ситуациях) эквипотенциальность прилегающих к электроду областей раствора не имеет места, а линии тока образуют различные углы с поверхностью электрода (рис. 7.2).

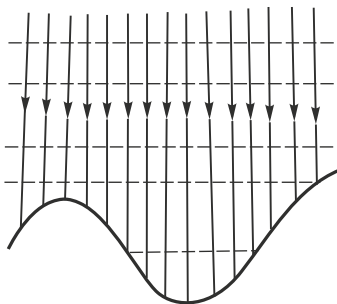


Рис. 7.2. Эquipотенциальные линии (штриховые) и линии тока (со стрелками) в приближении предельного поля

В некоторых случаях задается суммарный ток I , а не разность электродных потенциалов (напряжение на ячейке) U . Тогда при неравномерном распределении плотности тока перечисленные выше условия необходимо дополнить интегральным уравнением

$$I = 0,5 \int_S |j| dS = (2\rho)^{-1} \int_S (\partial\Phi/\partial n) dS = \rho^{-1} \int_{S_c} (\partial\Phi/\partial n) dS, \quad (7.6)$$

где интегрирование производится по всей поверхности S , ограничивающей объем электролита V , либо только по катодной поверхности S_c .

Картина первичного поля целиком определяется геометрическими факторами: формой электролизера, расположением и формой электродов. В геометрически подобных электролизерах разных размеров первичные поля подобны друг другу. Конфигурация поля при изменении размера ячейки меняет только масштаб, так как математическое решение остается тем же.

В более общем виде граничное условие на катоде можно сформулировать в виде

$$\Phi = U - \eta(i). \quad (7.7)$$

В этой формуле перенапряжение η — некоторая заданная функция плотности тока, обычно монотонно возрастающая. Эта функция является вольт-амперной (поляризационной) характеристикой электрода, которая обсуждалась в гл. 1. Уравнение (7.7) отражает тот факт, что разность потенциалов U включает в себя не только омическое падение напряжения в растворе, но и поверхностное перенапряжение. В этом случае основное значение для распределения тока имеет поляризуемость электрода $\beta = \partial\eta/\partial i$. При $0 < \beta < \infty$ распределение электрического поля вблизи катода (называемое *вторичным распределением потенциала* Φ_2) является промежуточным между первичным и предельным, которые соответствуют условиям $\beta \rightarrow 0$ и $\beta \rightarrow \infty$. Получаемое при этом распределение тока (*вторичное распределение*

тока, ВРТ) более равномерно, чем первичное, хотя и не является абсолютно равномерным, как предельное. Это связано с монотонным характером поляризационной кривой: поверхностное перенапряжение тем больше, чем выше плотность тока.

Сравнение первичного и вторичного распределений тока обычно производят при одинаковых интегральных токах через всю поверхность, реже — при одинаковых напряжениях на электролизере.

Граничное условие (7.7) в качестве $\eta(i)$ содержит реальную вольт-амперную характеристику заданной системы. Но нередко для простоты в расчеты вводят тафелевскую зависимость между током и перенапряжением $\eta = a + b \lg i$, при которой поляризуемость $\beta = d\eta/di$ приблизительно соответствует значению

$$\beta = RT/(\alpha n F i), \quad i < 0,7 i_d, \quad (7.8)$$

где i_d — введенная в гл. 4 величина предельного тока, n — число переносимых электронов (см. гл. 3). Используют также линейную зависимость $\eta = \beta i$. В обоих случаях имеет место формула

$$\Phi = U - (\beta/\rho) \partial \Phi / \partial n. \quad (7.9)$$

Линейная зависимость соответствует двум вариантам:

1) очень низкая плотность тока (электродный потенциал вблизи равновесного значения), при этом

$$\beta = RT/(n F i_0), \quad (7.10)$$

где i_0 — плотность тока обмена;

2) высокая плотность тока при наличии диффузионных ограничений; тогда для тока i в промежутке $(0,3 - 0,7) i_d$ имеем

$$\beta = 4RT/(\alpha n F i_d), \quad (7.11)$$

причем если i_d в 8–10 раз выше i_0 , то поляризационная кривая линейна во всем интервале $0 < i < 0,7 i_d$.

Когда плотность тока близка к диффузионной предельной величине, то соблюдается условие предельного поля; при этом распределение тока становится равномерным, но это условие обычно не подходит для электроосаждения металлов.

Рассмотрим теперь линейную зависимость $\eta = \eta_0 + \beta i$. Соответствующее граничное условие имеет вид

$$\Phi = (U - \eta_0) + (\beta/\rho) \partial \Phi / \partial n. \quad (7.12)$$

Эта ситуация часто встречается на практике. Например, на рис. 7.3 показаны поляризационные кривые для выделения металла из обычного раствора (а) и из того же раствора в присутствии поверхностно-активной добавки (б). За исключением участков с очень низкой плотностью тока, граничные условия в этих двух случаях одинаковы: различие только в том, что в присутствии добавки напряжение U следует заменить на $U + \Delta \eta_0$.

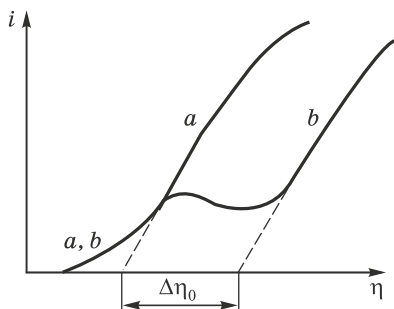


Рис. 7.3. Поляризационные кривые для осаждения металла из раствора простой соли (a) и из того же раствора в присутствии поверхностно-активной добавки (b)

Тогда распределение тока (при одинаковом интегральном токе через ячейку) будет таким же, хотя напряжение выше на $\Delta\eta_0$. В то же время величина поляризуемости β существенно влияет на распределение тока.

Важно отметить, что в данной главе предполагается, что проводимость материала электродов много выше проводимости электролита. В противном случае приходится решать аналогичную задачу и для поля внутри электрода (электродов) и затем совмещать оба решения. Обычно такая задача упрощается в связи с тем, что электрод можно считать одномерным (проволока, стержень или лента), и тогда распределение тока зависит от положения токоподвода.

В отличие от первичных полей, *вторичные электрические поля в геометрически подобных ячейках неодинаковы*, подобие нарушается. Это связано с тем, что при изменении масштаба меняется относительная роль граничных условий.

Очень часто общее распределение потенциала в объемной области V не представляет интереса; важным является только поле в непосредственной близости к электроду, так как именно эта область прежде всего определяет распределение тока на данном электроде. В этих случаях одно из граничных условий можно задать как $\varphi = 0$ на достаточном удалении от интересующего нас электрода.

Необходимо подчеркнуть, что вторичное поле отличается от первичного только вследствие изменения граничных условий, и различие этих полей существенно только вблизи соответствующей границы. Вторичное поле можно рассматривать как суперпозицию первичного поля (при том же интегральном токе) и некоторого вспомогательного поля, называемого *полем поляризации*. Это поле не вносит вклада в интегральный ток, оно сосредоточено вблизи электрода, и его линии начинаются и заканчиваются на электроде, приводя только к *перераспределению* плотности тока по сравнению с первичным распределением, и притом всегда в сторону большей равномерности.

Строго говоря, если рассмотреть и тело электрода, то поле поляризации дают циркуляционные токи на границе, как это показано на рис. 7.4. Это поле можно охарактеризовать его локальным потенциалом $\Phi_{pol}(x, y, z) = \Phi_2 - \Phi_1$ и максимальным потенциалом $\max(\Phi_{pol})$. Как видно из рис. 7.5, локальная плотность тока равна векторной сумме плотности тока при ПРТ и плотности тока, создаваемого полем поляризации.

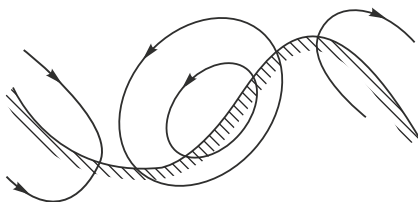


Рис. 7.4. Возникновение циркуляционных токов вследствие наложения поля поляризации

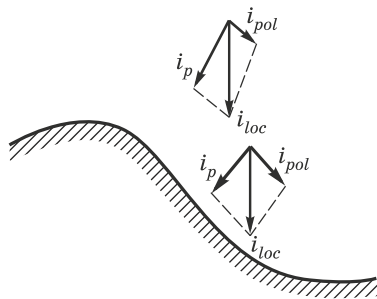


Рис. 7.5. Локальная плотность тока i_{loc} как векторная сумма первичной плотности тока i_p и плотности тока поля поляризации i_{pol}

Представление о поле поляризации оказалось удобным в контексте общей проблемы распределения тока в электрохимических ячейках. Обычно это поле равно некоторой доле так называемого *предельного поля поляризации*. Последнее определяется как векторная разность между первичным и предельным полями (при одинаковых интегральных токах). Очевидно, что такое поле можно найти путем решения двух наиболее простых краевых задач. Тогда вторичное поле находят как сумму первичного поля и некоторой доли предельного поля поляризации, которая зависит, как мы покажем далее, от отношения β/ρ . Таким образом, этот метод позволяет избежать трудностей, возникающих при решении задач с более сложными граничными условиями.

Если прохождение тока вызывает большие изменения локальных концентраций (особенно в приэлектродных слоях раствора), то это приводит к концентрационному перенапряжению и к локальным изменениям электропроводности. Возникающее при этом распределение плотности тока, зависящее от процессов переноса в диффузионном слое, иногда называют *третичным распределением*. Третичное поле и третичное распределение тока зависят от толщины диффузионного слоя δ (см. гл. 3); они отличаются от вторичного в тех случаях, когда величина δ сравнима по масштабу с некоторым характерным размером, который определяет распределение тока. Третичное поле особенно важно при рассмотрении распределения тока и металла в микромасштабе (так называемого микрораспределения), а также при нестационарном электрическом режиме процесса. Постановка задачи нахождения третичного распределения по существу такая же, как для первичного, поскольку уравнение Фика для концентрации аналогично уравнению Лапласа для электрического поля. Разница состоит в том, что в случае третичного распределения граничное условие (постоянство концентрации) ставится на границе диффузионного слоя.

В наиболее общем виде третичное распределение вычисляют, когда в разных точках электрода осуществляются разные поляризационные кривые из-за локальных изменений концентраций.

7.3. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

В общем виде, т. е. при произвольных границах области и ненулевой поляризуемости, задачи, связанные с нахождением полей в объеме электролита и распределения тока на его границе (т. е. на электродах), требуют значительных вычислений с привлечением разнообразных математических методов. Лишь отдельные случаи допускают аналитические решения. К наиболее простому классу относятся одномерные и двумерные задачи, возникающие, когда область вместе с электродами можно считать сильно вытянутой в одном или двух направлениях. Если аналитическое решение существует, то его часто используют для проверки правильности численных методов расчета. Несколько примеров нахождения первичных и вторичных полей приведены в п. 7.4.

Важнейшие методы расчета сводятся к следующему.

1. *Вариационные методы* основаны на том факте, что реальное распределение поля в объеме соответствует минимуму суммарно выделяемого джоулева тепла. Этот принцип относится к любым задачам распределения тока по проводникам: например, в соответствии с ним токи в параллельно включенных проводниках обратно пропорциональны их сопротивлениям. В общем случае задача сводится к минимизации функционала, определяющего общее количество

выделяемого тепла:

$$Q_V = \int i E dV = \rho^{-1} \int (\text{grad} \Phi)^2 dV. \quad (7.13)$$

Необходимое условие минимума этого функционала состоит в равенстве нулю его вариации, которую вычисляют по известным правилам вариационного исчисления. Далее задача решается численными методами.

Вариационный метод может быть распространен и на случай вторичного распределения поля; для этого необходимо учитывать и тепловыделение на электродах q (которое зависит от локального перенапряжения η):

$$Q_s = \int q(\eta) dS. \quad (7.14)$$

2. *Метод конечных разностей* широко применяется для численных расчетов (часто в сочетании с другими методами). Он основывается на замене частных производных соответствующими отношениями конечных разностей.

При приращении $h \rightarrow 0$ справедливы следующие равенства:

$$\begin{aligned} \partial^2 \Phi / \partial x^2 &= h^{-2} [\Phi((x+h), y) - 2\Phi(x, y) + \Phi((x-h), y)], \\ \partial^2 \Phi / \partial y^2 &= h^{-2} [\Phi(x, (y+h)) - 2\Phi(x, y) + \Phi(x, (y-h))]. \end{aligned} \quad (7.15)$$

С учетом соотношений (7.15) двумерное уравнение Лапласа для интересующей нас функции Φ переходит в соответствующие алгебраические уравнения, включающие значения в пяти точках: (x, y) , $(x+h, y)$, $(x-h, y)$, $(x, y+h)$, $(x, y-h)$, которые при малом h очень близки друг к другу. В результате вся заданная область покрывается квадратной сеткой с шагом h , после чего, используя граничные условия, записывают систему линейных уравнений (7.15) для всех узлов сетки, включая граничные. Число таких уравнений равно числу неизвестных, поэтому система обычно имеет единственное решение, которое получают с помощью компьютера. Существует много подробно исследованных типов разностных схем, пригодных для различных типов задач.

3. *Метод конформных отображений* — это мощный метод, основанный на теории функций (Z_1) комплексной переменной (Z) . Он позволяет решать все типы задач теории поля и состоит во взаимно однозначном преобразовании плоской области сложной формы в более простую. Так, область между двумя криволинейными электродами можно заменить полосой между параллельными прямыми, полуплоскость можно перевести в единичный круг. Преобразование $Z_1 = \text{tg } Z$ переводит полосу в круг, а дробно-линейное преобразование $Z_1 = (Z+1)/(1-Z)$ — полукруг в прямой угол, и т. д.

Установлено, что задача конформного отображения заданной области на единичный круг или полосу и задача Лапласа (7.1) для

той же области эквивалентны и сводятся друг к другу простым интегрированием и дифференцированием.

Имеются подробные справочные таблицы конформных отображений, позволяющих отображать друг на друга самые разнообразные области.

4. Метод граничных элементов (матричный метод).

Этот метод основан на замене реальной границы множеством ориентированных отрезков. Всю длину электрода делят на n частей — или одинаковой длины, или более коротких в областях с повышенной плотностью тока. Решение ищут в середине каждого отрезка методом конечных разностей, полагая плотность тока постоянной или линейно меняющейся на каждом отрезке.

Решение уравнения Лапласа получают с помощью интегральных преобразований (с применением метода функций Грина), что позволяет найти непосредственное распределение тока на электродах.

В двумерном случае фундаментальное решение уравнения Лапласа имеет вид $\omega = (1/2\pi)\ln(1/r)$, в трехмерном варианте $\omega = 1/4\pi r$, а основное уравнение записывается как

$$\Phi(x, y) = \int \Phi(\partial\omega/\partial n) d\Gamma - \int \omega(\partial\Phi/\partial n) d\Gamma, \quad (7.16)$$

где интегралы берутся по области Г.

Эти строгие уравнения затем заменяют конечно-разностным аналогом для системы из n отрезков, причем получается матричный оператор ранга n , а искомый вектор Φ представляет собой сумму n линейно независимых слагаемых.

Данный метод расчета имеет одно важное преимущество. Дело в том, что один раз построенная матрица может многократно использоваться при различных граничных условиях, так как она зависит только от геометрии электролизера. Поэтому данным методом удобно изучать распределение тока в определенной ячейке при электролизе различных растворов, применяя одну и ту же матрицу.

7.4. ТИПИЧНЫЕ ПРИМЕРЫ ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА

В данном разделе представлены и выведены типичные выражения для распределения тока и потенциала. Следует обратить внимание, что приведенные окончательные выражения справедливы только для масштабов, существенно превышающих толщину диффузионного слоя δ . В противном случае перестает соблюдаться электронейтральность и превалируют законы микрораспределения, которые будут рассмотрены в гл. 8.

7.4.1. Катод в виде полосы. Первичное распределение тока

Пусть катод представляет собой бесконечно длинную полосу шириной $2L$ ($-L < x < L$). Тогда можно рассмотреть задачу (7.1), которая в данном случае упрощается до уравнения

$$\partial^2 \Phi / \partial x^2 + \partial^2 \Phi / \partial y^2 = 0, \quad (7.17)$$

так как в направлении длины полосы (z) поле можно считать постоянным.

Граничное условие в плоскости катода ($y=0$) записывается так:

$$\Phi = \Phi_1 \quad (\text{при } -L < x < L) \quad \text{и} \quad d\Phi/dy = 0 \quad (\text{при } |x| > L). \quad (7.18)$$

Для нахождения решения достаточно ввести безразмерные координаты

$X = x/L$ и $Y = y/L$ и затем выполнить конформное отображение, переводящее отрезок $(-L, L)$ в целую ось x :

$$X_1 + iY_1 = \arcsin(X + iY). \quad (7.19)$$

Такое преобразование дает

$$\Phi = U + \text{const} \cdot \text{Re}\{-i \arcsin(X + iY)\}. \quad (7.20)$$

Это приводит к следующей зависимости плотности тока i_p при ПРТ (индекс « p » означает *primary* — первичный) от координаты x :

$$i_p = i_{\min}(1 - x^2/L^2)^{-1/2}. \quad (7.21)$$

Плотность тока, согласно (7.21), возрастает от середины полосы к ее периферии и на краях стремится к бесконечности. Это связано с тем, что здесь концентрируются все силовые линии поля из бесконечно большой области $|x| > L$. Тем не менее средняя плотность тока i_{av} (*average* — средний)

$$i_{av} = (1/2L) \int i(x) dx \quad (7.22)$$

конечна и равна

$$i_{av} = i_{\min} \cdot \pi/2. \quad (7.23)$$

В середине полосы (при $x=0$) $i = i_{\min} = i_{av} \cdot 2/\pi \approx 0,64 i_{av}$. При $x/L \approx 0,77$ получаем $i = i_{av}$.

7.4.2. Дисковый электрод. Первичное распределение тока

Аналитическое решение для дискового электрода получается также методом конформных отображений и имеет следующий вид:

$$i_p/i_{av} = 0,5(1 - r^2/R^2)^{-1/2}, \quad (7.24)$$

где r — расстояние от центра диска, а R — радиус диска. В этом случае, как и для бесконечной полосы, плотность тока у края неограниченно

возрастает, а плотность тока в центре составляет половину от средней величины i .

Интересно, что средней величины плотность тока i для диска достигает в точках ближе к его краю по сравнению с полосой, так как области с повышенной плотностью тока дают больший вклад в общий ток. Если для бесконечной полосы $i_{av} = (2L)^{-1} \int i(x)dx$, то для диска $i_{av} = 2R^{-1} \int ri(r)dx$. Вращение диска может изменить распределение тока, но это относится только к вторичному распределению.

7.4.3. Щелевые и угловые ячейки с линейными катодами.

Первичное распределение тока

Ячейки этих типов часто используются в качестве модельных. Щелевая ячейка (рис. 7.6), предложенная Дж. Молером, характеризуется тем, что катод и анод разделены перегородкой со щелью; последняя — с точки зрения распределения тока — играет роль точечного катода. Эта ячейка очень удобна для изучения распределения тока при электроосаждении. Недостатком ее является значительная концентрация тока вблизи щели, что приводит к местному нагреву. С этой точки зрения угловые ячейки (рис. 7.7) являются более универсальными и имеют большее распространение; среди них необходимо особо отметить *ячейку Хулла*.

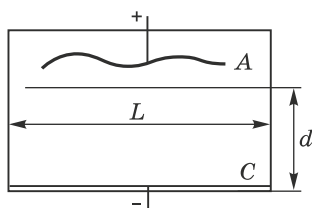


Рис. 7.6. Схема щелевой ячейки (ячейки Молера):
 A — анод, C — катод

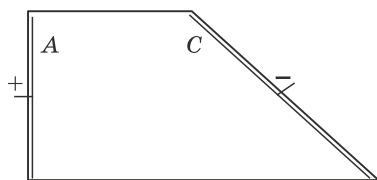


Рис. 7.7. Схема угловой ячейки (ячейки Хуллы)

Для различных типов указанных ячеек выполнены аналитические расчеты распределения тока. Очевидно, что результаты зависят от формы ячейки. Во всех случаях, однако, математические выражения являются очень сложными, поэтому здесь мы приводим приближенные формулы, которые могут оказаться неверными в окрестности

концов промежутка (в этих точках плотность тока при ПРТ может стремиться к нулю или к бесконечности).

В щелевых ячейках распределение тока по длине катода зависит от отношения L/d (см. рис. 7.6). Наиболее употребительны ячейки с $L/d > 2$; для таких щелевых ячеек

$$\ln[i_p(x_2)/i_p(x_1)] \approx (1,57L/d - 1,38)\Delta x/L, \quad (7.25)$$

где $\Delta x = x_2 - x_1$.

В угловых ячейках распределение зависит прежде всего от угла между электродами. При угле 45° и отношении максимального и минимального межэлектродных расстояний, равном 2, получаем

$$\ln[i_p(x_2)/i_p(x_1)] \approx 3,7\Delta x/L, \quad (7.26)$$

где L — длина катода.

7.4.4. Цилиндрический катод

ПРТ на цилиндре радиусом R , расположенном между двумя плоскими анодами, каждый на расстоянии a от поверхности цилиндра (рис. 7.8), характеризуется отношением максимальной плотности тока к минимальной, равным приблизительно

$$i_{\min}/i_{\max} \approx (1 - 3R/a)^{1/2}. \quad (7.27)$$

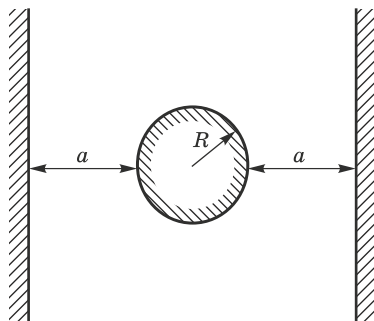


Рис. 7.8. Цилиндрическая ячейка

7.4.5. Синусоидальный профиль. Первичное распределение тока

Данный случай является более общим, чем предыдущие: наложение синусоидальных профилей с различным шагом может генерировать разнообразные формы периодических профилей. Обратно, с помощью разложения Фурье разнообразные профили можно описать в виде тригонометрических рядов. Кроме того, синусоида не имеет угловых точек, и поэтому избегает часто наблюдаемых на углах бесконечно больших плотностей тока при ПРТ.

Рассмотрим теперь поле в двумерной области между двумя бесконечными эквипотенциальными поверхностями, одна из которых это плоский противозлектрод (анод), а вторая — (рабочий электрод, катод) — имеет синусоидальный профиль, который описывается функцией

$$y = p + H \sin(kx), \quad (7.28)$$

где p — расстояние между противозлектродом и средней линией профиля рабочего электрода, H — амплитуда профиля, $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число (λ — длина волны профиля).

Двумерное уравнение Лапласа (7.17) в этом случае было решено [1] при следующих граничных условиях: $\Phi = 0$ при $y = 0$, $\Phi = \Phi_s$ при $y = p + H \sin(kx)$. Решение было найдено в виде

$$\Phi = \Phi_s \{y/p - H \sin(kx) \sinh(ky)/[p \sinh(kp)]\}. \quad (7.29)$$

Это выражение позволяет найти производную $d\Phi/dy$ в экстремальных точках профиля:

$$d\Phi/dy = (\Phi_s/p)[1 + Hk \coth(kp)]. \quad (7.30)$$

Вследствие этого, плотности тока в точках, наиболее близких к противозлектроду, где $\sin(kx) = 1$, и наиболее дальних от него, где $\sin(kx) = -1$, равны соответственно

$$\hat{i} = i_{av}[1 + Hk \coth(kp)] \quad (7.31)$$

и

$$\hat{i} = i_{av}[1 - Hk \coth(kp)]. \quad (7.32)$$

Можно видеть, что разность Δi_p имеет максимальную величину $\max(\Delta i_p) = 2i_{av}Hk \coth(kp)$, или

$$\max(\Delta i_p)/i_{av} = 4\pi H \coth(kp)/\lambda. \quad (7.33)$$

Представляют интерес предельные случаи $kp \gg 1$ и $kp \ll 1$, относящиеся соответственно к очень далекому и очень близкому противозэлектродам. В первом случае $\coth(kp) \approx 1$, и тогда

$$\max(\Delta i_p)/i_{av} = 4\pi H/\lambda. \quad (7.34)$$

Таким образом, распределение тока не зависит от расстояния p , а определяется только параметрами профиля H и λ . Чем более крутой является синусоида, тем больше отношение H/λ , и тем менее равномерно ПРТ.

Во втором случае $\coth(kp) \approx 1/(kp)$, и тогда

$$\max(\Delta i_p)/i_{av} = 2H/p. \quad (7.35)$$

Следовательно, изменение плотности тока обратно пропорционально межэлектродному расстоянию p , как и следовало ожидать из закона Ома.

7.4.6. Общий случай. Первичное распределение тока

При произвольном расположении электродов в случае ПРТ (x — координата вдоль одномерного электрода) плотность тока $i_p(x)$ в некоторой точке электрода обратно пропорциональна длине l линии тока, соответствующей этой точке:

$$i_p(x) = U / [\rho l(x)]. \quad (7.36)$$

Следовательно, отношение плотностей тока в некоторых точках x_1 и x_2 равно

$$i_p(x_1) / i_p(x_2) = l_2 / l_1. \quad (7.37)$$

Если l_2 не сильно отличается от l_1 , то

$$\ln[i_p(x_1) / i_p(x_2)] = \Delta l_{12} / l, \quad (7.38)$$

где $\Delta l_{12} = l_2 - l_1$.

Если рассмотреть простейший случай электрода, по мере продвижения по которому постепенно меняется расстояние от противоэлектрода (как, например, в ячейке Хулла), то уравнение (7.38) можно переписать как

$$\ln[i_p(x_1) / i_p(x_2)] = k \Delta x_{12}, \quad (7.39)$$

или

$$i_p(x) = i_{p(x=0)} \exp(kx). \quad (7.40)$$

Здесь $k = d \ln l / dx$.

7.4.7. Произвольный случай. Вторичное распределение тока (ВРТ)

В условиях ВРТ для вычисления $i_s(x)$ — плотности тока при его вторичном (*secondary*) распределении — необходимо, в отличие от ПРТ, принимать во внимание падение напряжения на границе, т. е. поверхностное перенапряжение η : его необходимо вычесть из общей величины U . В связи с этим выражение (7.36) переходит в

$$i(x) = [U - \eta(x)] / [\rho l(x)], \quad (7.41)$$

так как в этом случае только часть величины U представляет собой омическое падение напряжения.

Продифференцируем это выражение по x , учитывая, что от x зависит не только η , но и l : $di/dx = \frac{-l \partial \eta / \partial i \cdot di/dx - (U - \eta) dl/dx}{\rho l^2}$, что после простых преобразований и с учетом (7.41) приводит к уравнению

$$di/dx = - \frac{ki / 1 + (\partial \eta / \partial i)}{\rho l} = - \frac{ki}{1 + \beta / (\rho l)}, \quad (7.42)$$

где $\beta = \partial \eta / \partial i$ и, как и ранее, $k = d \ln l / dx$.

Это уравнение приводит к следующему выражению для отношения плотностей тока в точках x_1 и x_2 :

$$\ln i_s(x_1) = \ln i_s(x_2) + \frac{k\Delta x_{12}}{1 + \beta/(\rho l)}, \quad (7.43)$$

которое отличается от соответствующего выражения (7.39), полученного для ПРТ, множителем $[1 + \beta/(\rho l)]^{-1}$. Индекс s здесь означает «secondary», т. е. вторичное распределение тока.

Из уравнения (7.43) ясно, что безразмерный параметр $\beta/(\rho l)$ имеет первостепенное значение при рассмотрении задачи реального распределения тока на поляризованных электродах. Этот параметр известен как *критерий Вагнера* (число Вагнера, или *критерий электрохимического подобия*) $W = \beta/(\rho l)$. Это число показывает, насколько вторичное распределение тока отличается от первичного. Поляризуемость β в данном случае представляет собой среднюю величину $\partial\eta/\partial i$ в рабочем интервале плотностей тока, ρ — удельная электропроводность электролита при данной температуре, а l — некоторый обобщенный характерный линейный размер, зависящий от межэлектродного расстояния и формы ячейки (электролизера).

Критерий Вагнера имеет основное значение при моделировании электрохимических ячеек, так как он определяет соотношение между первичным и вторичным распределением полей в их пространствах. Например, геометрически подобные ячейки (1) и (2) одинаковой формы, но разных размеров будут иметь одинаковое распределение тока только при одинаковых величинах W . В общем случае, чтобы получить одинаковое распределение тока, необходимо, чтобы отношение масштабов ячеек L_1/L_2 было равно отношению $\left(\frac{\beta}{\rho}\right)_2 : \left(\frac{\beta}{\rho}\right)_1$.

Математически задача нахождения (расчета) ВРТ много сложнее, чем в случае ПРТ. Тем не менее некоторые конфигурации электродов позволяют получить аналитические решения для тафелевской ($\beta = \text{const}/i$) или линейной ($\beta = \text{const}$) поляризационных кривых.

В случае бесконечной полосы и линейной зависимости тока от потенциала ВРТ имеет вид (точное решение)

$$i_s = \frac{\text{const}}{\pi - f(x)\rho L/\beta}, \quad (7.44)$$

где $f(x) = (1 + x/L)\ln(1 + x/L) - (1 - x/L)\ln(1 - x/L) - 2$. Можно видеть, что при $\beta \rightarrow \infty$ плотность тока i_s оказывается постоянной по всей ширине полосы. Производные di_s/dx , как показывает расчет, при достаточно большом значении критерия Вагнера $\beta/(\rho L)$ близки к выражению

$$di_s/dx \approx 1,5i_s\{L[1 + 2,5\beta/(\rho L)]\}^{-1}, \quad (7.45)$$

и, следовательно,

$$\ln i_s(x_1) = \ln i_s(x_2) + 1,5 \frac{\Delta x_{12}}{L} [1 + 2,5\beta/(\rho L)]^{-1}. \quad (7.46)$$

Сравнение этого соотношения с (7.43) показывает, что они совпадают, если $L = 2,5l$, или $l = 0,4L$.

Аналитическое решение получено и для тафелевской поляризации; в этом случае ток распределяется более равномерно в областях с более низкой плотностью тока и более неравномерно по мере повышения плотности тока. Это объясняется тем, что в случае тафелевской (логарифмической) зависимости тока от потенциала величина β уменьшается с ростом i . Среднее значение плотности тока $i = i_{av}$, как и при ПРТ (см. п. 7.4.1), соответствует точке $x \approx 0,77L$.

Для дискового электрода, а также для угловых и других ячеек, аналитические решения для ВРТ имеют очень сложный вид, поэтому мы приведем приближенные выражения, которые можно считать справедливыми при достаточно высоких отношениях β/ρ .

Для дискового электрода:

$$\ln[i_s(r)/i_s(r=0)] \approx 1,4 \frac{r}{R[1 + 3,3\beta/(\rho R)]}; \quad (7.47)$$

для щелевой ячейки (при $L/d > 2$):

$$\ln[i_s(x_2)/i_s(x_1)] \approx (1,57L/d - 1,38) \frac{\Delta x}{L[1 + 2,86\beta/(\rho L)]}; \quad (7.48)$$

для угловой ячейки:

$$\ln[i_s(x_2)/i_s(x_1)] \approx \frac{K\Delta x}{L[1 + 2,86\beta/(\rho L)]}, \quad (7.49)$$

где безразмерный коэффициент K зависит от угла наклона катода к аноду и от межэлектродного расстояния и обычно имеет порядок единиц. В двух последних формулах L это длина катода, а d — ширина катодного пространства.

7.4.8. Общий случай

Приведенные примеры показывают, что для самых различных конфигураций ячеек и электродов первичное и вторичное распределения тока на электроде (в областях монотонного изменения плотности тока) можно записать в общем виде как

$$\ln i(x_2) \approx \ln i(x_1) + K\Delta x/[L(1 + W)], \quad (7.50)$$

или

$$i(x) \approx i_{x=0} \exp\{Kx/[L(1 + W)]\}. \quad (7.51)$$

При ПРТ $W = 0$; при ВРТ $W = \beta/(\rho l)$. Величина W при ВРТ может быть вычислена по результатам измерений β и ρ , а также размера ячейки: например, в случае угловой ячейки можно показать, что $W = 2,86\beta/(\rho L)$, и тогда величина l в выражении для W равна $L/2,86 = 0,35L$, где L — длина катода. Последнее относится и к угловой ячейке. Величина K в случае угловой ячейки с углом 45° и в случае щелевой ячейки с отношением $L/d = 3,2$ составляет примерно 3,7.

Очевидно, что эти результаты относятся лишь к сравнительно простым формам ячеек и электродов. Кроме того, при ПРТ (а также при малых значениях W) логарифмическая зависимость искажается у концов электродов (при ПРТ локальные величины плотности тока на концах (краях) электрода стремятся к нулю или к бесконечности).

7.5. РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ. СТАНДАРТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Как было заявлено в начале данной главы, одной из задач, связанных с распределением тока в электролизерах, является сравнение разных электролитов по их способности обеспечивать равномерность толщины гальванопокрытий. Эта способность состоит в изменении ПРТ в сторону большей равномерности.

Как следует из результатов, изложенных в п. 7.4, основным параметром, характеризующим эту так называемую *рассеивающую способность* электролитов (РС), является отношение β/ρ . Это отношение включает в себя как свойство самого электролита (ρ), так и свойство конкретного электродного процесса (β). Равномерность распределения тока в заданной ячейке определяется числом Вагнера W , но если стандартизовать размер l ячейки (т. е. выполнять измерения в ячейке строго определенной формы и размера), то W становится характеристикой РС электролита.

Ранее, однако, была предложена другая интерпретация РС; для практических целей более удобно, чтобы величина РС изменялась от нуля (когда ПРТ и ВРТ совпадают) до 100% (когда ВРТ полностью равномерно). Такое определение РС было введено раньше, чем критерий Вагнера, но их взаимосвязь была понята лишь много позже. Дело в том, что W может изменяться от 0 до ∞ , и, следовательно, в качестве меры РС можно взять некоторую функцию, переводящую интервал $(0, \infty)$ в интервал $(0, 1)$. Простейшая функция такого типа это

$$PC = W/(W + 1), \quad (7.52)$$

что эквивалентно выражению

$$PC = \beta/(\rho l^* + \beta), \quad (7.53)$$

где l^* — некоторая длина, выбранная в качестве стандартной. Преимущество этой функции заключается в ее простом физическом смысле, как это вскоре станет ясно. Неудивительно, что РС именно так определяется в большинстве методов, которые в настоящее время широко используются.

Покажем это на нескольких примерах. Простейший случай это два катода, расположенные на различных расстояниях L_1 и L_2 от анода (ступенчатая ячейка, или ячейка Филда, рис. 7.9). Очевидно, что отношение вторичных плотностей тока на этих катодах равно

$$(i_1/i_2)_s \approx (L_2 + \beta/\rho) \left(L_1 + \beta/\rho \right)^{-1} = 1 + \Delta L \left(L_1 + \beta/\rho \right)^{-1}. \quad (7.54)$$

Это непосредственно следует из того, что напряжения между анодом и обоими катодами одинаковы: $U(L_1) = i_1(\rho L_1 + \beta) = U(L_2) = i_2(\rho L_2 + \beta)$.

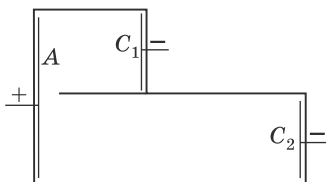


Рис. 7.9. Схема ступенчатой ячейки (ячейки Филда)

Естественно, при первичном распределении $(i_1/i_2)_p \approx L_2/L_1$.

Обозначим, как это общепринято, $i_1/i_2 = m$, $L_2/L_1 = K$; тогда (7.54) можно переписать в виде

$$m = [K + \beta/(\rho L_1)] [1 + \beta/(\rho L_1)]^{-1}. \quad (7.55)$$

Подстановка этого выражения в определение РС (7.52) дает

$$\text{РС} = (K - m) [K - m + (m - 1)l^*/L_1]^{-1} \cdot 100\%. \quad (7.56)$$

Следовательно, для нахождения РС достаточно измерить значение m при некотором K , и дополнительно к этому знать отношение l^*/L_1 , где l^* — стандартная (эталонная) длина, а L_1 — характерный размер ячейки.

При $l^*/L_1 = 1$ и $l^*/L_1 = 2$ из (7.56) получаются соответственно две широко распространенные формулы (Хитли и Филда):

$$\text{РС} = (K - m)/(K - 1) \cdot 100\% \quad (7.57)$$

и

$$\text{РС} = (K - m)/(K + m - 2) \cdot 100\%. \quad (7.58)$$

Можно заключить, что это не только простые выражения, которые дают удобные величины РС, но они имеют вполне определенный физический смысл. Более того, можно получить различные выражения для РС, если брать различные отношения l^*/L_1 . Например, при $l^*/L_1 = 4$ (это соответствует измерениям в ячейке малого размера) формула (7.56) дает

$$PC = (K - m) / [K - m + (m - 1) \cdot 4] \cdot 100\%,$$

или

$$PC = (K - m) / (K + 3m - 4) \cdot 100\%. \quad (7.59)$$

Разумеется, вычисленное значение РС должно быть тем же, что получено согласно (7.58), но по измерениям в ячейке вдвое меньшего размера. Если ячейки подобны, то величины K в них одинаковы, но измеренные величины m будут различны, и в результате две разных формулы дадут одинаковую величину РС.

Все эти выражения соответствуют определению (7.52): $PC = W / (1 + W)$. Стандартная длина катодов в угловых и щелевых ячейках составляет 10 см; это соответствует $l^* = 3,5$ см. Именно при этой величине l^* получена большая часть современных данных о рассеивающей способности различных электролитов. Отношение максимальной плотности тока к минимальной в стандартизованных ячейках при ПРТ близко к 10.

Рассмотренный метод нахождения РС имеет существенный недостаток: он основан на измерениях только при двух межэлектродных расстояниях. Более общий метод становится ясен из рис. 7.10, на котором показано сравнение кривых первичного, вторичного и равномерного распределений тока. Точка катода, соответствующая значению $x = 0$, является наиболее удаленной от анода; плотность тока i_p при первичном распределении здесь самая низкая. Плотность тока i_s , т. е. при вторичном распределении, выше, но остается ниже средней плотности тока i_{av} . В точке $x = L$, ближайшей к аноду, ситуация противоположна: $i_p > i_s > i_{av}$. Вся заштрихованная область площадью a на рисунке представляет собой неравномерно распределенную часть тока при ПРТ; накрест заштрихованная область площадью b иллюстрирует улучшение равномерности при ВРТ. Из рисунка можно заключить, что если $b/a = 0$, то имеет место ПРТ ($PC = 0$), а когда $b/a = 1$, то реализуется равномерное распределение тока ($PC = 1$). Рассеивающая способность, следовательно, определяется как

$$PC = b/a. \quad (7.60)$$

Другими словами, если РС определить как $|i_p - i_s| / |i_p - i_{av}|$ в любой точке интервала $0 < x < L$, то (7.60) дает интегральное среднее значение РС. Легко видеть, что при $i_p = i_s$ $PC = 0$, а при $i_s = i_{av}$ $PC = 1$; это полностью соответствует смыслу данного понятия. Более того, легко показать, что записанное выше отношение можно выразить как $W / (W + 1)$, что совпадает с (7.52), но теперь в эту величину включены

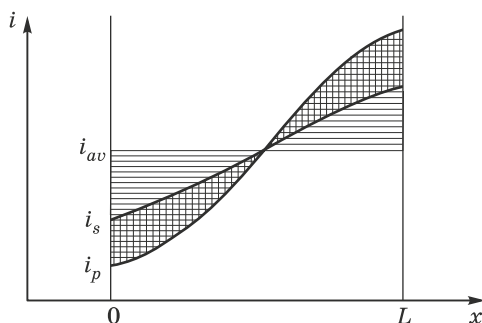


Рис. 7.10. К определению интегрального критерия рассеивающей способности (РС): сравнение первичного (i_p), вторичного (i_s) и равномерного (i_{av}) распределения плотности тока вдоль катода

все промежуточные значения плотности тока, в связи с чем ее называют интегральной РС [2].

Таким образом, процедура измерения РС получается следующей. Для модельной ячейки ПРТ известно, и поэтому величину a можно вычислить; величину b определяют экспериментально по распределению массы или толщины осадка на секционном катоде.

При таком подходе для щелевой ячейки, показанной на рис. 7.6, и пятисекционного катода расчет приводит к выражению

$$PC = 1 - 3,14 \Sigma |m_i/M - 0,2|, \quad (7.61)$$

где m_i — приросты масс секций после электроосаждения, $M = \Sigma m_i$. В случае равномерного распределения все величины $|m_i/M - 0,2|$ равны нулю, и это выражение дает $PC = 1$; однако при ПРТ в этой ячейке расчет дает $3,14 \Sigma |m_i/M - 0,2| = 1$, и поэтому $PC = 0$.

Кроме того, существует и более простой способ вычисления интегральной РС [3]. Он основывается на некоторой аппроксимации зависимости (7.51), которая приводит к следующему выражению:

$$PC = 1 - \text{const}(m_{0,2}/M - 0,2), \quad (7.62)$$

где $m_{0,2}/M$ обозначает долю общей массы, приходящуюся на $1/5$ часть наиболее нагруженной части электрода. Константа в (7.62) зависит от размера и формы ячейки и может быть найдена по измерениям с электролитом, у которого РС уже известна. У ячеек, показанных на рис. 7.6 и 7.7, эта константа близка к 5,0, и поэтому при измерениях в таких ячейках

$$PC = 2 - 5m_{0,2}/M. \quad (7.63)$$

Эта формула имеет очень простой смысл: при равномерном распределении металла $5 \cdot m_{0,2}/M = 1$, и тогда $PC = 1$. При первичном распределении тока в этих ячейках $m_{0,2}/M = 0,4$, и поэтому $PC = 0$.

Все описанные методы трудно применять в перемешиваемых растворах; однако слабое перемешивание можно моделировать потоком электролита через ячейку. Сильное перемешивание моделируется применением вращающегося цилиндрического катода. Удобно расположить дисковый горизонтальный анод под вертикальным цилиндрическим катодом с изолированным основанием [4]. В этом случае локальная плотность тока на цилиндрической поверхности уменьшается по мере удаления от анода и зависит от скорости вращения.

Величина РС, найденная любым из описанных способов, не только позволяет описывать важную характеристику электрохимической системы, но позволяет производить приблизительные расчеты реального вторичного распределения тока, особенно если известно ПРТ. В то же время первичное распределение рассчитано для многих типов ячеек. Если для некоторой пары точек A и B на электроде отношение плотностей тока при ПРТ равно $(i_A/i_B)_p$, то отношение плотностей тока в тех же точках при ВРТ равно $(i_A/i_B)_s = (i_A/i_B)_p^{(1-PC)}$. Так, если в стандартной ячейке при ПРТ отношение плотностей тока на крайних точках катода составляет $(i_A/i_B)_p = 10$, то, например, при РС = 25% находим, что $(i_A/i_B)_s = 10^{0,75} = 5,6$. Очевидно, что ВРТ является более равномерным, но здесь получено и количественное соотношение.

Мы полагаем, что изложенный метод расчета дает весьма точную картину вторичного распределения тока; при этом он гораздо проще, чем математическое решение задачи с заданными граничными условиями.

7.6. РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Поскольку на практике почти всегда (расплавленные электролиты мы не обсуждаем) рабочая плотность тока выше плотности тока обмена i_0 , можно пренебречь парциальной анодной составляющей тока, проходящего через катод. В этом случае выражение для поляризуемости при смешанной кинетике (диффузия и перенос заряда) имеет вид:

$$\beta = RTi_d / [anFi(i_d - i)], \quad (7.64)$$

где i_d — предельная диффузионная плотность тока.

Эта кривая симметрична относительно точки $i = i_d/2$, и в этой точке поляризуемость минимальна. Тем не менее именно плотность тока $i_d/2$ обеспечивает наилучшую РС. Этот парадокс раскрывается следующим образом.

Прежде всего, плотности тока выше $i_d/2$ практически не применяются при осаждении плотных покрытий, так как в этих условиях резко возрастает шероховатость; только в присутствии некоторых

добавок удастся поднять рабочую плотность тока до таких значений. Как можно видеть из (7.64), при $i = i_d/2$ получаем

$$\beta = 4RT/(anFi_d). \quad (7.65)$$

Отметим, что при $i = i_d/3$ и при $i = 2i_d/3$ поляризуемость меняется незначительно по сравнению с этой величиной и увеличивается до значения

$$\beta = 4,5RT/(anFi_d). \quad (7.66)$$

Величина поляризуемости β увеличится, если работать в том же растворе при более низкой плотности тока; однако если мы одновременно снизим концентрацию раствора (оставив неизменной его проводимость путем добавления фонового электролита), то, как легко показать, β увеличится в еще большей степени. По этой причине, если используется раствор определенного неизменного состава, то лучше работать при плотности тока ниже $i_d/2$; но если задана определенная рабочая плотность тока i , то для повышения РС лучше, чтобы концентрация раствора соответствовала величине $i_d = 2i$.

Использование добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) может быть эффективным с точки зрения повышения РС только в том случае, если в рабочем интервале плотностей тока они повышают поляризуемость. Если, например, в присутствии ПАВ имеет место только снижение плотности тока обмена, то такое вещество не влияет на РС.

Важно подчеркнуть, что РС для выделения металла (PC_M) и РС для распределения тока (PC_T) совпадают только в том случае, когда выход по току (ВТ) не зависит от плотности тока. Если же ВТ возрастает при увеличении i , то $PC_M < PC_T$; напротив, если в этом случае ВТ уменьшается, то $PC_M > PC_T$. Следовательно, с целью получения большей равномерности толщины покрытия лучше, когда ВТ уменьшается при высокой плотности тока. Действительно, если в какой-то точке электрода i в два раза превышает среднюю величину, то и толщина металла в этой точке должна быть удвоенной; однако если при этом ВТ окажется вдвое ниже среднего, то толщина не будет отличаться от средней. Общая взаимосвязь рассматриваемых величин $PC_M > PC_T$ имеет вид

$$PC_M = PC_T - (1 - PC_T) \ln(BT) / \ln i. \quad (7.67)$$

Зависимость ВТ от плотности тока в различных электролитах анализировалась в гл. 1 (см. рис. 1.3); некоторые значения поляризуемостей (для рабочих интервалов плотности тока) приведены в табл. 1.3. Оценочные данные по величинам PC_M приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

**Рассеивающая способность различных электролитов
для электроосаждения (значения усреднены
для рабочей области плотностей тока)**

Металл	Тип электролита	РС _м , %
Медь	Сульфатный	8–12
	Сульфатный с добавками	12–16
	Цианидный	26–32
	Пирофосфатный	18–24
Никель	Сульфаматный	16–21
	Сульфатный	10–15
Серебро	Цианидный	38–44
	Тиоцианатный	27–32
Олово	Станнатный	23–27
	Сульфатный	4–6
Кадмий	Сульфатный	5–7
	Цианидный	22–25
Цинк	Сульфатный	3–5
	Цинкатный	20–22
	Цианидный	28–33
Железо	Сульфатный	4–8

В реальных условиях наилучшее распределение тока на катоде может быть достигнуто при выполнении некоторых дополнительных практических правил.

1. Должны быть обеспечены достаточные расстояния покрываемых изделий друг от друга, от анода, от дна ванны и от поверхности электролита.
2. По возможности все точки поверхности катода должны располагаться на равных расстояниях от анода.
3. Эти расстояния должны быть по возможности максимальными.
4. Предпочтительно работать с растворами, имеющими высокую электропроводность и поляризуемость.
5. Желательно работать при относительно низкой плотности тока, в относительно разбавленных растворах и при избытке фоновой (посторонней) хорошо проводящего электролита. Поскольку это условие находится в противоречии с требованиями высокой производительности и низкой стоимости процесса, необходимо искать компромиссное решение.
6. В некоторых случаях полезно использовать дополнительные локальные аноды, например, вблизи внутренних углов, на которых имеется тенденция к снижению локальной плотности тока. Напротив, в случае внешних углов и других мест концентрации тока полезны дополнительные катоды, отвлекающие на себя

часть тока. Острые углы и ребра на деталях, предназначенных под гальваническое покрытие, желательно скруглять.

7. Иногда полезно изолировать часть поверхности анодов.
8. Все образующиеся пузырьки газа должны иметь возможность достичь поверхности электролита во избежание образования «газовых мешков».
9. В случае изделий цилиндрической формы (или в виде тел вращения) целесообразно непрерывно или периодически поворачивать их вокруг оси.

В целом, на практике можно использовать комбинации всех этих и других методов. Технолог всегда имеет возможность проявить остроумие и фантазию для решения любой специфической задачи.

Наконец, в некоторых случаях пользуются понятием о *кроющей способности* электролита. Это не то же самое, что РС. Данный термин используется, когда имеется некоторый нижний предел плотностей тока, ниже которых покрытие не образуется. Тогда возможно полное отсутствие покрытия в углублениях или на удаленных от анода частях. Это и называют плохой кроющей способностью. Очевидно, что в подобных случаях необходимо обеспечить такое вторичное распределение тока, при котором ни в одной точке покрываемой поверхности этот предел не достигается.

7.7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА НА МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ: ОСАЖДЕНИЕ ЧЕРЕЗ МАСКУ

Электроосаждение широко применяется в микроэлектронике и микросистемах, в которых пленки из металла или сплава осаждают через литографически полученные маски, имеющие размеры от 10 нм до 100 мкм при отношении толщины к латеральному размеру от 1 до 100. Такой процесс схематически показан на рис. 7.11. Сначала на поверхность, предварительно покрытую тонким слоем металла путем осаждения из пара (методом *PVD* — *physical vapor deposition*), наносят подходящий фоторезист. Далее на эту поверхность помещается маска, содержащая оптически прозрачные области, и объект освещается ультрафиолетовым (УФ) светом. Экспонированные области резиста растворяются в органическом растворителе, обнажая проводящие места субстрата, где теперь можно селективно производить электроосаждение.

Скорость осаждения на полученных электрохимически активных участках зависит от локальной плотности тока и ВТ, а в случае сплавов — от плотности тока зависит и их состав. Если ВТ не зависит от плотности тока и распределение тока равномерно, то и скорость роста по всей поверхности одинакова. Постоянство толщины пленки и ее состава принципиально важны для корректной работы полу-

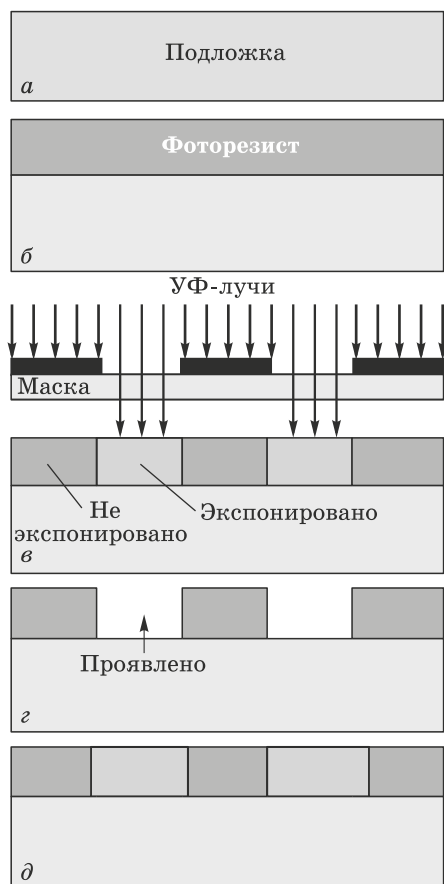


Рис. 7.11. Процесс электроосаждения с применением фоторезиста: *а* — основа покрыта проводящей пленкой, *б* — нанесен фоторезист, *в* — нанесен рисунок и поверхность подвергнута УФ-облучению, *г* — фоторезист селективно удаляется на облученных частях с помощью органического растворителя, *д* — металл селективно осаждается на проводящие поверхности

чаемых изделий, поэтому важно иметь возможность предсказания распределения толщины пленок по литографированному электроду.

Электрод с нанесенной микросхемой может содержать тысячи рабочих элементов (обычно с одинаковой геометрией) и миллионы соединительных линий. Поэтому подробное математическое описание геометрии такого электрода практически невозможно, как и трактовка соответствующего распределения тока. Количественное описание распределения тока в таких системах упрощается, если его отдельно рассматривать при различных масштабах длины: в масштабе всего изделия (*workpiece scale*), в масштабе микросхемы (*pattern scale*) и в масштабе линии (*feature scale*) [5, 6].

7.7.1. Распределение тока в масштабах изделия

Покрываемое изделие представляет собой единый электрод, и в предыдущих разделах обсуждалось распределение тока именно по всей его поверхности. Из представленных материалов очевидно, что распределение тока в данном случае зависит от геометрии ячейки, положения и формы электродов, особенностей кинетики конкретного процесса и, следовательно, условий осаждения. В масштабах всего изделия, таким образом, распределение тока можно сделать более равномерным путем изменения геометрических факторов электролизера, а также всеми изложенными выше способами, в особенности применением дополнительных — отвлекающих — катодов (в английской терминологии — *current thieves*).

7.7.2. Распределение тока в масштабах микросхемы

В пределах одной или нескольких схем плотность активных участков может изменяться в широких пределах. Так, неравномерное распределение резиста приводит к неравномерности распределения тока. Это явление количественно проанализировано и может быть объяснено, если рассмотреть два соседних участка с одинаковой площадью поверхности, но с высоким (A) и низким (B) заполнением их резистом. Общее падение напряжения между объемом электролита и данными участками катода равно $U_{\text{общ}} = U_{\text{ом}} + U_{\text{кин}}$, и оно для обоих участков одинаково. Однако через участок A , имеющий более высокое заполнение, идет меньший ток, и, значит, на нем меньше омическое падение напряжения: $U_{\text{ом}(A)} < U_{\text{ом}(B)}$. Следовательно, величина падения напряжения $U_{\text{кин}}$ в области A будет выше, чем в области B . Это относится и к плотности тока через активную поверхность, что в итоге приведет к большей толщине пленки металла в области с более высоким заполнением резистом (т. е. с меньшей активной площадью). Фактическая величина увеличения скорости осаждения в таких областях будет зависеть от относительных величин омической и кинетической части общего падения напряжения, а в других терминах — от величины критерия Вагнера W . При $W = 0$ относительное возрастание плотности тока на участках, больше закрытых резистом, пропорционально их заполнению; с другой стороны, при больших числах Вагнера распределение становится практически равномерным. Следует принять во внимание, что для большинства приложений величина W в пределах от 1 до 10 дает все еще неудовлетворительное распределение толщины в рассматриваемых масштабах.

7.7.3. Распределение тока в масштабах линии

При расчете распределения тока вдоль одной литографической линии (черты) необходимо учитывать ее относительные размеры в сравнении с характеристическими длинами, относящимися ко всему

электрохимическому процессу. Такие единичные линии обычно имеют пренебрежимо малое омическое сопротивление (как по длине, так и по толщине). Их размер имеет тот же порядок, что и толщина диффузионного слоя; что касается последнего, то диффузионный процесс может быть ускорен по сравнению с рассмотренной выше одномерной линейной диффузией. Наконец, в процессе увеличения толщины линии меняется геометрия задачи, поэтому при моделировании эволюции получаемого микропрофиля это следует учитывать, рассматривая задачу с движущейся границей.

При численных расчетах эволюции формы профиля литографической линии необходимо определить геометрию всей системы, активную площадь катода, площадь, покрытую резистом, расстояние катод–анод, а также распределение скорости потока раствора (в неподвижном растворе достаточно знать только толщину диффузионного слоя). Моделирование эволюции формы линии выполняется путем решения для любого момента времени t уравнения Лапласа $\nabla^2\varphi = 0$ в объеме электролита совместно с решением уравнения сохранения массы $\nabla^2 c_i = 0$ в диффузионном слое при соответствующих граничных условиях. Решение этих уравнений определяет микрораспределение тока на катоде и, следовательно, мгновенную скорость роста. Полагая, что в течение временного шага Δt скорость роста остается неизменной, далее определяют новый профиль линии в момент $t + \Delta t$. Многократно повторяя эту процедуру, определяют эволюцию формы профиля в зависимости от геометрии системы и условий осаждения, задавая эти параметры в соответствии с конкретной задачей.

В следующей главе будут рассмотрены возможности аналитического решения подобных задач в относительно простых случаях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C. *J. Electrochem. Soc.* **98**, 116 (1951); **101**, 225 (1954).
2. Начинов Г. Н., Помогаев В. М. *Электрохимия* **19**, № 2, 230 (1983).
3. Гамбург Ю. Д. *Электрохимия* **37**, № 7, 794 (2001).
4. Дикусар А. И. и др. *Электрохимия* **41**, № 1, 91(2005).
5. Dukovic J. O. *IBM J. Res. Develop.* **34** (5), 693–705 (1990).
6. Dukovic J. O. *IBM J. Res. Develop.* **37** (2), 125–142 (1993).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА ПО ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

8.1. ВВЕДЕНИЕ

На шероховатой поверхности электрода локальные плотности тока на пиках и впадинах поверхности различны, даже если макроскопическое распределение тока на данном участке поверхности полностью равномерно. Проводимость материала электрода обычно значительно выше по сравнению с электролитом; поэтому электрическое поле вблизи границы их раздела является неоднородным: эквипотенциальные поверхности воспроизводят топографию границы, а линии тока перпендикулярны этой поверхности (рис. 8.1). Результирующая картина поля зависит от проводимостей металла и электролита, от характера профиля поверхности и гидродинамических условий. В свою очередь, неравномерность поля приводит к неравномерности распределения плотности тока по поверхности.

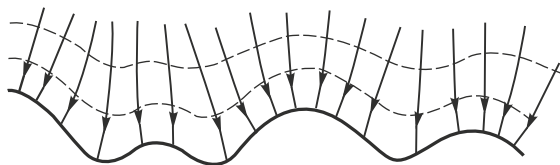


Рис. 8.1. Эквипотенциальные линии (штриховые) и линии тока (сплошные) вблизи шероховатой поверхности

По этой причине электрохимические измерения на шероховатой поверхности дают лишь усредненную величину плотности тока, даже при учете коэффициента шероховатости. Действительно, на разных точках поверхности одновременно осуществляются различные участки поляризационной кривой (или даже разные кривые) — в силу неодинаковой доступности разных точек для ионов-реагентов или ингибиторов. Это налагает некоторые ограничения на точность электрохимических измерений на шероховатых электродах. Кроме того, это имеет принципиальное значение при рассмотрении эволюции шероховатости микропрофиля поверхности при электроосаждении.

Увеличение шероховатости поверхности при росте осадка обычно нежелательно, особенно при наращивании толстых слоев металла,

например, в гальванопластике. Образования дендритов при катодном выделении металлов необходимо избегать при получении плотных покрытий, а в случае аккумуляторов — для увеличения длительности эксплуатации электродов при перезарядке. С другой стороны, электрохимические процессы получения металлических порошков или электродов с высокой удельной поверхностью основаны на катодном осаждении металла в условиях очень быстрого развития шероховатости и роста дендритов. Имеются и другие случаи, когда необходима высокая шероховатость, например для обеспечения хорошего сцепления покрытия с неметаллическими материалами. В любом случае знание закономерностей развития шероховатости и предсказание характера ее эволюции представляет безусловный интерес.

Указанная эволюция напрямую зависит от распределения тока, и, соответственно, от скорости осаждения металла по микропрофилю. В дальнейшем мы будем рассматривать поверхность, профиль которой будет задаваться кривой $y_s(x)$, характеризующей ее сечение. Распределение тока задается электрическим полем между этой шероховатой поверхностью и идеально гладким противозлектродом. В этой связи следует различать два случая: кинетический контроль и диффузионный контроль. При кинетическом контроле распределение тока получается из решения уравнения Лапласа во всем объеме ячейки при определенных граничных условиях; в случае диффузионных ограничений необходимо, кроме решения уравнения Лапласа в объеме раствора, решить уравнение диффузии в приэлектродном диффузионном слое.

В простейшем случае оба электрода являются неполяризуемыми; этому соответствует *первичное* распределение поля и плотности тока. Если принять во внимание электродную поляризацию, то получается вторичное распределение поля и тока. При учете концентрационного поля вблизи рабочего электрода соответствующее решение задачи приводит к *третичному* распределению. При рассмотрении реальных осадков с определенной кристаллической структурой необходимо, кроме того, учитывать роль морфологии и кристаллографической ориентации поверхности.

Анализ, выполненный в предыдущей главе, где указанные понятия уже рассматривались, относится только к совершенно гладкой поверхности и не принимает во внимание того, как распределяется ток в масштабе шероховатости. Микрораспределение имеет свои особенности, которые требуют дальнейшего анализа.

Одним из наиболее интересных случаев эволюции микропрофиля является выравнивание; это явление наблюдается при добавлении к электролиту малых концентраций специальных веществ, называемых выравнивателями (выравнивающими агентами). Выравнивание есть способность электролита формировать покрытия с более гладкой поверхностью по сравнению с основой. Это свойство связано с тем, что

скорость осаждения в присутствии выравнивателей оказывается более высокой во впадинах поверхности, а на выступах — более низкой. Типичный масштаб амплитуды шероховатости микропрофиля составляет менее 50 мкм, т. е. меньше типичной толщины диффузионного слоя. В этой связи применяются термины «выравнивающая способность» и «микрорассеивающая способность»; их значение объясняется ниже.

В данной главе мы рассматриваем фундаментальные понятия, используемые для рассмотрения микрораспределения тока при различных электрохимических условиях.

8.2. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА И ОСНОВНАЯ ЗАДАЧА ТЕОРИИ МИКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В качестве количественной характеристики распределения плотности тока по шероховатой поверхности вводятся следующие величины: x , $y_s(x)$, $i(y_s)$ и di/dy_s . Первая из них это координата x вдоль профиля; далее функция $y_s(x)$ это высота точки профиля, соответствующая координате x , по отношению к его средней линии; зависимость $i(y_s)$ представляет собой локальную плотность тока в этой точке x . В общем случае i не является функцией только координаты y_s , а зависит еще и от характеристик профиля. Однако в случае простых периодических профилей эти факторы менее значимы и ими можно пренебречь. В дальнейшем будет более удобно пользоваться логарифмической производной $K = i^{-1} di/dy_s = d \ln i / dy_s$. В частности, когда максимальная вариация плотности тока вдоль поверхности много меньше средней плотности тока i_{av} , т. е. $\max(\Delta i) \ll i_{av}$, формулу для K можно заменить следующей:

$$K = d \ln i / dy_s \approx i_{av}^{-1} di / dy_s. \quad (8.1)$$

Индекс s в (8.1) означает, что координата y относится только к точкам на поверхности профиля.

Кроме того, должны быть заданы некоторые дополнительные параметры, характеризующие шероховатость. Если амплитуда шероховатости H , или максимальное отклонение точек поверхности от усредненной линии y_s , т. е. максимальное отклонение $\max(\Delta y)$ известны, то для величины $\max(\Delta i)$ можно записать

$$\max(\Delta i) = \max(\Delta y) di / dy_s. \quad (8.2)$$

Как правило, максимальная величина относительного разброса $\max(\Delta i / i_{av})$ невелика, и ею пренебрегают при исследованиях кинетики. Однако такие исследования все же лучше выполнять на гладких электродах.

Основная задача микрораспределения состоит в нахождении вида профиля электрода в любой момент t , если задан профиль в более

ранний момент t_0 и известна локальная плотность тока $i(y_s)$ в каждой точке.

Вектор плотности тока в каждой точке поверхности направлен по нормали к окрестности этой точки, в связи с чем скорость роста по нормали к усредненной линии dy_s/dt , по теореме Пифагора, пропорциональна величине $[1 - (dy_s/dx)^2]^{1/2}$, умноженной на плотность тока $i(y_s)$:

$$dy_s/dt = \text{const } i(y_s)[1 - (dy_s/dx)^2]^{1/2}. \quad (8.3)$$

Если в момент $t=0$ профиль задается зависимостью $y_s(x,0) = y_0(x)$, то задача нахождения профиля в любой момент времени t сводится к нахождению соответствующего решения уравнения (8.3), которое удовлетворяет условию

$$y_s(x,0) = y_0(x). \quad (8.4)$$

Очевидно, что, несмотря на трудность получения общего решения этой задачи, численные решения могут быть получены для многочисленных частных случаев.

8.3. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ ВЫРАВНИВАНИЕ

В некоторых ситуациях можно получить качественное или приближенное решение поставленной задачи. Нередко оказывается возможным разделить влияние двух сомножителей в правой части (8.3). Наиболее простым является случай $i(y_s) = \text{const}$, т. е. равномерное распределение тока. Легко убедиться, что и в этом случае профиль меняется во времени, причем его амплитуда со временем снижается. Этот случай называют геометрическим выравниванием. Его неоднократно наблюдали, но не всегда правильно объясняли.

Геометрическое выравнивание можно проиллюстрировать рис. 8.2, который показывает эволюцию единичной канавки с острыми краями и закругленным дном. Этот специфический случай более удобен как демонстрационный по сравнению с обычно рассматриваемым треугольным профилем. При увеличении длительности осаждения края канавки закругляются, в то время как дно, напротив, постепенно становится острым (это происходит, когда толщина покрытия h близка к начальному радиусу кривизны дна).

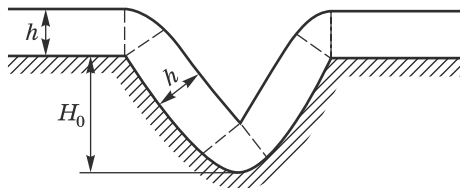


Рис. 8.2. Геометрическое выравнивание: эволюция профиля единичной канавки с острыми краями и закругленным дном

Пока дно сохраняет кривизну и не становится острым, канавка почти не меняет глубины; ее форма (профиль) искажается, но выравнивания не происходит. Однако с момента образования острого дна его глубина H меняется как

$$H = H_0 - h\{1/[\sin(\alpha/2) - 1]\}, \quad (8.5)$$

поскольку дно перемещается быстрее, чем края канавки, в соотношении $1/\sin(\alpha/2)$, где α — угол между стенкой канавки и вертикалью. Эта формула остается справедливой, пока толщина осадка не достигнет величины $0,5a[1 + (a/2H_0)^2]^{1/2}$, где a — ширина канавки, или средний шаг регулярного профиля. После этого профиль переходит в «дугообразный» (рис. 8.3), и его эволюция происходит иначе.

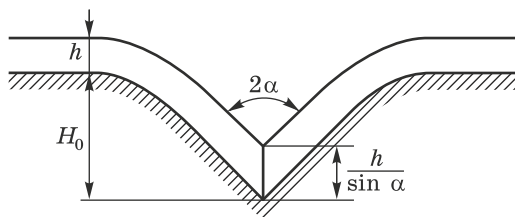


Рис. 8.3. Дугообразный профиль канавки шероховатости

В общем случае любой профиль эволюционирует в сторону дугообразного. Причина этого состоит в том, что радиус кривизны выпуклых участков возрастает, а вогнутых — убывает. Поэтому все профили, в том числе и нерегулярные, рано или поздно начинают состоять только из выпуклых сегментов. Соответствующая двумерная поверхность всегда имеет вид перекрывающихся сферических сегментов и не содержит вогнутых областей.

Эволюция дугообразных профилей идет в соответствии с формулой

$$H = H_0 - a^2 h / (8R^2) = H_0 (1 - h/R), \quad (8.6)$$

где R — радиус дуги. Эта формула следует из простых геометрических соображений: поскольку $a^2 = 8RH_0$, то после наращивания слоя толщиной h получается $a^2 = 8(R+h)H \approx 8RH + 8hH_0$. Приравнивание правых частей друг к другу дает $R(H_0 - H) = hH_0$, откуда окончательно

$$H_0 - H = hH_0 / R = a^2 h / (8R^2). \quad (8.7)$$

Картина поверхности, состоящей из сферических сегментов, очень характерна для электролитических осадков, как это отмечалось в гл. 6. При срастании таких сегментов друг с другом возникает дугообразный профиль, и тогда геометрическое выравнивание уменьшает первоначальную шероховатость.

Темп уменьшения шероховатости по формуле (8.7) ниже, чем по формуле (8.5), поскольку обычно $H \ll a$. Геометрическое выравнивание способно заметно снизить амплитуду шероховатости H , но лишь

до такой степени, при которой H остается по порядку величины сравнимо с a .

8.4. ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОПРОФИЛЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ НЕРАВНОМЕРНОГО ПЕРВИЧНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА

Функциональная зависимость локальной плотности тока от координаты y_s определяет картину эволюции профиля поверхности в большей степени, чем геометрические факторы. В этой связи важнейшим фактором является знак коэффициента распределения тока, т. е. производной K в уравнении (8.1). При условии $K > 0$ шероховатость увеличивается с толщиной покрытия, а в противном случае, если $K < 0$, имеет место выравнивание, дополнительное к геометрическому. Это явление называют «истинным выравниванием»; оно определяется распределением плотности тока i по профилю, т. е. зависимостью $i(y_s)$, а не геометрией профиля. Этот вопрос обсуждается в п. 8.6.

При некоторых начальных формах профиля, как мы видели, геометрическое выравнивание почти не проявляется, и тогда изменение H с толщиной целиком обуславливается величиной K . Характерным случаем такого рода является пологий синусоидальный профиль

$$y = H \sin(2\pi x / \lambda) \quad (8.8)$$

с амплитудой $H \ll \lambda$. Это условие будет установлено ниже — в уравнении (8.28). Профиль (8.8) очень удобен в качестве модельного (стандартного) при экспериментальном изучении эволюции шероховатости. Еще одна причина выбора такого профиля состоит в том, что любую непрерывную периодическую функцию можно разложить в ряд Фурье, т. е. бесконечную сумму синусоид с разной длиной волны. В обычных экспериментальных условиях при изучении практического электроосаждения амплитуду синусоиды выбирают в пределах 2–4 мкм, а период (шаг) — величиной 50–100 мкм.

Найдем теперь скорость изменения H за счет зависимости i от y_s . В этом случае $\max(\Delta i) = H di / dy_s$. При средней толщине осадка h величина H составит $h \max(i) / i_{av}$, откуда $dH = [\max(\Delta i) / i_{av}] dh$, или

$$dH / H = (d \ln i / dy_s) dh. \quad (8.9)$$

Интегрирование дает

$$\ln(H / H_0) = (d \ln i / dy_s) h. \quad (8.10)$$

Если толщину осадка записать как $h = i V_m (BT / nF) t$, то

$$\ln(H / H_0) = (d \ln i / dy_s) i V_m (BT / nF) t, \quad (8.11)$$

где H_0 — начальная амплитуда, V_m — молярный объем осаждаемого металла, t — длительность электролиза, BT — выход по току. Интересно отметить, что справедливо соотношение

$$d \ln H / dh = d \ln i / dy_s = K, \quad (8.12)$$

откуда в интегральной форме получаем

$$H = H_0 \exp(Kh). \quad (8.13)$$

Уравнение (8.12) показывает, что все соотношения, которые имеют место для производной $d \ln i / dy_s$, остаются в силе и для производной $d \ln H / dh$, т. е. для темпа изменения шероховатости с толщиной покрытия.

Переходим теперь к количественному определению K . В приближении первичного распределения тока коэффициент K_1 определяется уравнением Лапласа для поля между двумя эквипотенциальными поверхностями, одной из которых является поверхность электрода, а другой — плоская граница диффузионного слоя. Решение этой задачи для синусоидального электрода получено в гл. 7 при обсуждении макроскопического распределения.

Распределение тока на катоде, профиль которого описывается синусоидальной зависимостью $y = \delta + H \sin(kx)$ (здесь δ — средняя толщина диффузионного слоя; $k = 2\pi/\lambda$; λ — «длина волны», т. е. пространственный период синусоиды), следует из (7.29) и имеет вид

$$i = i_{av} [1 + Hk \sin(kx) \coth(k\delta)]. \quad (8.14)$$

Плотности тока на пиках и впадинах составляют соответственно

$$\hat{i} = i_{av} [1 + Hk \coth(k\delta)] \quad (8.15)$$

и

$$\check{i} = i_{av} [1 - Hk \coth(k\delta)]. \quad (8.16)$$

Производная di/dy_s аппроксимируется отношением $\Delta i / \Delta y_s$, или $(\hat{i} - \check{i}) / (2H) = i_{av} k \coth(k\delta)$; тогда получаем в приближении первичного распределения тока

$$K_1 = d \ln i / dy_s = k \coth(k\delta). \quad (8.17)$$

Для относительной разницы из (8.15–8.16) получаем

$$\Delta i / i_{av} = (\hat{i} - \check{i}) / i_{av} = 2kH \coth(k\delta). \quad (8.18)$$

Рассмотрим теперь случаи коротковолновой и длинноволновой шероховатости. При $k\delta \gg 1$ (или $\lambda \ll \delta$) выражение (8.17) переходит в

$$K_1 = k = 2\pi/\lambda. \quad (8.19)$$

Это значит, что при малом шаге шероховатости коэффициент распределения тока равен волновому числу соответствующей синусоиды. Наоборот, при $k\delta \ll 1$ (или $\lambda \gg \delta$), что соответствует длинноволновой шероховатости, имеем

$$K_1 = 1/\delta. \quad (8.20)$$

Следовательно, (8.18) в последнем случае дает

$$\Delta i/i_{av} = 2K_1 H = 2H/\delta. \quad (8.21)$$

Для изменения во времени амплитуды шероховатости получается (при $BT = 1$)

$$dH/dt = i_{av}[V_m/(nF)]HK_1, \quad (8.22)$$

а для ее зависимости от толщины осадка h получаем

$$dH/dh = HK_1 = kH \coth(k\delta), \quad (8.23)$$

так как, по закону Фарадея, $dh/dt = i_{av}[V_m/(nF)]$. В сочетании с (8.22) это приводит к (8.23).

Принимая во внимание постоянство толщины диффузионного слоя $\delta = \text{const}$, после интегрирования имеем:

$$\ln(H/H_0) = [k \coth(k\delta)]h. \quad (8.24)$$

Этому соотношению можно придать более общую форму, аналогичную выражению (8.10):

$$\ln(H/H_0) = \text{const} \cdot t = \text{const}^* \cdot h. \quad (8.25)$$

Таким образом, видно, что логарифм шероховатости пропорционален толщине осадка h , или (что то же самое при постоянной скорости его роста) длительности осаждения t .

Выражения данного типа были получены многократно различными авторами как теоретически, так и из экспериментов, и выполняются в различных контекстах: при возрастании шероховатости и при выравнивании, на искусственно созданных профилях и при спонтанной нерегулярной естественной шероховатости. Это связано с тем, что (8.25) не зависит от индивидуальных особенностей профиля и годится не только для синусоидальных профилей, но и для любого непрерывного пологого профиля, поскольку последний может быть представлен в виде линейной комбинации синусоидальных функций (ряда Фурье).

Необходимо отметить, однако, что, как это только что было показано, эволюция отдельных гармоник происходит с разной скоростью, а именно коротковолновые выравниваются (и растут) быстрее. Поэтому со временем меняется не только масштаб, но и вид профиля. Микронеровности с малым шагом при $K < 0$ (в выравнивающих растворах) быстро исчезают, а при $K > 0$ быстро растут и могут провоцировать дендритный рост. Это можно наблюдать на реальных профилограммах осадков.

Информацию о величине K можно получить, выполняя последовательные во времени измерения характеристик синусоидального профиля.

Рассмотрим теперь одновременное действие геометрических факторов и распределения тока.

В общем случае, когда наряду с коэффициентом распределения тока действует и геометрический фактор, амплитуда профиля меняется одновременно с его кривизной. При $K < 0$ кривизна углублений всегда возрастает (радиус кривизны уменьшается), и профиль остается дугообразным. Наоборот, при $K > 0$ кривизна выступов всегда уменьшается. Кривизна впадин при $K < 0$ и выступов при $K > 0$ может изменяться в разных направлениях, как это показано на рис. 8.4.

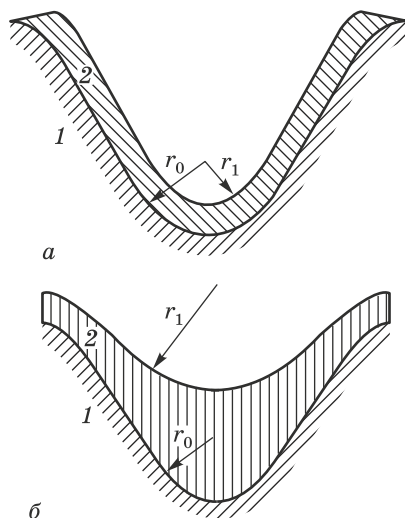


Рис. 8.4. Эволюция профиля канавки при $K=0$ (а) и при $K>0$ (б); r_0 и r_1 — начальный и окончательный радиусы кривизны, 1 — основа, 2 — осадок

Например, при $K < 0$ радиус кривизны дна уменьшается по геометрическим причинам, но одновременно он может увеличиваться вследствие истинного выравнивания. В противоположном случае $K > 0$ выступ растет быстрее других точек, и это сводит на нет геометрическую тенденцию к уменьшению его кривизны. В результате вершина может стать острой, что в итоге приведет к возникновению нитевидного кристалла или дендрита.

Интересно сравнить относительную роль полевого и геометрического факторов. Например, при эволюции дугообразного профиля величина dH/dh определяется в основном первой гармоникой, т. е., как следует из (8.6),

$$dH/dh \approx -a^2/(8R^2) = -H/R \approx kH^2/a. \quad (8.26)$$

Это вклад геометрического фактора. С другой стороны, уравнение (8.23) показывает, что

$$dH/dh \approx kH, \quad (8.27)$$

что дает вклад истинного выравнивания. Поэтому при аддитивности обоих факторов получаем

$$\sum dH/dh \approx kH(1 + H/a). \quad (8.28)$$

Итак, вклады геометрического и полевого факторов относятся примерно как H/a , т.е. как амплитуда профиля к его шагу. Поэтому геометрия профиля влияет на его эволюцию только в случае достаточной крутизны профиля.

8.5. ИЗМЕНЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВТОРИЧНОМ И ТРЕТИЧНОМ МИКРОРАСПРЕДЕЛЕНИИ ТОКА

Вторичное микрораспределение отличается от первичного учетом электрического сопротивления раствора ρ_s и осадка ρ_d (обычно, правда, считают, что $\rho_d = 0$), а также перенапряжения $\eta = \Delta E$.

Вторичное распределение тока было рассмотрено в гл. 7 в связи с вопросами макроскопического распределения поля; однако возможно общее рассмотрение вторичного распределения тока независимо от масштаба, будь то макро- или микрораспределение.

Совместное решение уравнения Лапласа для электролита и осадка для профиля $y_s = H \sin(kx)$ при условии $H < 1/k$ и в случае постоянной поляризуемости $\beta = d\Delta E/di$ имеет вид [1]:

$$i = i_{av} \{1 + [k(\rho_s - \rho_d)H \sin(kx)/(k\beta + \rho_s + \rho_d)]\}. \quad (8.29)$$

При $\rho_d \rightarrow 0$ и $\beta \rightarrow 0$ это выражение упрощается до $i = i_{av}[1 + (kH \sin(kx))]$. Производная от (8.29) равна

$$di/dy_s = ki_{av}\Delta\rho/(k\beta + \rho_s + \rho_d), \quad (8.30)$$

где $\Delta\rho = \rho_s - \rho_d$. Отсюда с учетом того, что $i \approx i_{av}$, получаем

$$K_2 = (1/i)di/dy_s = d\ln i/dy_s = k\Delta\rho/(k\beta + \rho_s + \rho_d). \quad (8.30a)$$

При $\rho_s \gg \rho_d$ (8.30a) упрощается:

$$K_2 \approx k/(1 + k\beta/\rho_s). \quad (8.31)$$

Сравнивая (8.30a) и (8.19), можно видеть, что

$$K_2 = K_1\Delta\rho/(k\beta + \rho_s + \rho_d). \quad (8.32)$$

Таким образом, при высокой поляризуемости β можно пренебречь суммой $\rho_s + \rho_d$ (в знаменателе), и тогда

$$d\ln i/dy_s = K_2 = \Delta\rho/\beta. \quad (8.33)$$

Мы видим, что при низком электрическом сопротивлении раствора и высокой поляризуемости границы электрод/раствор вторичное распределение становится практически равномерным. Именно по этой

причине наиболее употребительные способы улучшения распределения тока состоят в повышении:

1) электропроводности раствора (например, введением фонового электролита);

2) поляризуемости (например, введением комплексообразующих или поверхностно-активных веществ).

В общем случае, подставляя в (8.32) выражение для K_1 , получаем

$$K_2 = k \coth(k\delta) \Delta\rho / [k\beta \coth(k\delta) + \rho_s + \rho_d]. \quad (8.34)$$

При малых δ величина $\coth(k\delta)$ близка к $1/(k\delta)$; пренебрегая сопротивлением металла, т. е. считая, что $\rho_d \approx 0$, замечаем, что (8.34) переходит в

$$K_2 \approx \rho_s / (\beta + \delta\rho_s) = 1/(\beta/\rho_s + \delta). \quad (8.35)$$

В этом случае для разности плотностей тока на выступе и во впадине имеем

$$\max(\Delta i/i_{av}) = H/(\beta/\rho_s + \delta). \quad (8.36)$$

Это выражение полностью совпадает с соответствующей формулой для макрораспределения.

Уравнения для K_2 позволяют описать эволюцию профиля электрода при электроосаждении. При постоянной (во времени) плотности тока эволюция шероховатости описывается теми же уравнениями, что и при первичном распределении, но с заменой K_1 на K_2 :

$$d \ln H / dh = d \ln i / dy_s = K_2. \quad (8.37)$$

Поляризуемость обычно положительна, а удельное сопротивление металла много ниже по сравнению с электролитом, поэтому производная di/dy_s положительна. Таким образом, при вторичном распределении профили становятся в продолжение осаждения более шероховатыми. Противоположная ситуация, когда $di/dy_s < 0$, характерная для выравнивающих электролитов, не описывается в рамках вторичного распределения тока, а требует анализа процессов массопереноса вблизи электрода (третичного распределения тока).

Третичное распределение тока отвечает условиям, когда скорость осаждения металла полностью определяется транспортными процессами в приэлектродном диффузионном слое, т. е. условиями, когда плотность тока приближается к предельной диффузионной. Задача описания изменения шероховатости в условиях третичного распределения тока фактически не отличается от задачи первичного распределения, только вместо уравнения Лапласа для потенциала используется аналогичного вида уравнение закона Фика для распределения концентрации вещества в диффузионном слое. Соответствующие вычисления были выполнены К. Вагнером [2], показавшим, что эволюция синусоидального микропрофиля $y_s = H \sin kx$ происходит

в соответствии с уравнением

$$\ln(H/H_0) = kh = [ki_{av}V_{at}/(nF)]t, \quad (8.38)$$

которое справедливо для относительно пологих профилей и относительно большой толщины диффузионного слоя (V_{at} — молярный объем металла). Оно фактически совпадает с (8.22).

Это уравнение нельзя использовать в случаях, когда рассматривается, например, рост единичного выступа с образованием дендрита, либо развитие профилей с большими перепадами высот.

Электроосаждение в условиях диффузионных ограничений на профилях с амплитудой, много меньшей толщины диффузионного слоя, анализируется следующим образом. Коэффициенты массопереноса K_m к впадинам и выступам равны соответственно $D/(\delta - 0,5H)$ и $D/(\delta + 0,5H)$, где D — коэффициент диффузии. Их разность при $\delta > H$ равна

$$\Delta K_m = D/(\delta - 0,5H) - D/(\delta + 0,5H) \approx DH/\delta^2. \quad (8.39)$$

Это дает для скорости изменения H

$$dH/dt = DHcV_{at}/\delta^2 \quad (8.40)$$

и, следовательно,

$$\ln(H/H_0) = (DcV_{at}/\delta^2)t \quad (8.41)$$

(c — объемная концентрация электроактивных частиц).

Ситуация изменяется, если масштаб профиля H имеет тот же порядок величины, что и толщина диффузионного слоя δ . Локальные электрические поля во впадинах и на выступах оказываются различными; аппроксимируя впадины и выступы цилиндрическими поверхностями с одинаковой кривизной $1/R$, мы получаем для соответствующих локальных предельных плотностей тока

$$\hat{i} = \frac{nFDc}{R \ln[(R+\delta)/R]} \quad (8.42)$$

и

$$\check{i} = \frac{nFDc}{R \ln[R/(R-\delta)]}. \quad (8.43)$$

Таким образом мы получаем, что

$$dH/dt = (\hat{i} - \check{i})V_{at}/(2nF) = [DcV_{at}/(2R)] \left\{ \frac{1}{\ln \frac{R+\delta}{R}} - \frac{1}{\ln \frac{R}{R-\delta}} \right\}. \quad (8.44)$$

Разность обратных логарифмов в правой части (8.44) при $\delta < R$ равна единице, так что

$$dH/dt = (\hat{i} - \check{i})V_{at}/(2nF) = DcV_{at}/(2R). \quad (8.45)$$

Радиус кривизны R выпуклых и вогнутых частей синусоиды можно выразить через ее параметры k и H (H здесь амплитуда синусоиды): $R = 1/(k^2 H)$; поэтому

$$dH/dt = 0,5 D c V_{at} k^2 H, \quad (8.46)$$

$$\ln(H/H_0) = 0,5 D c V_{at} k^2 t. \quad (8.47)$$

Последнее выражение отличается от (8.40) и (8.41) множителем перед t ; однако эти зависимости имеют тот же логарифмический вид, что и (8.10). Во всех рассмотренных случаях амплитуда шероховатости профиля возрастает со временем осаждения. Изменения множителя при t или при H в правой части обусловлены разной формой концентрационных полей.

8.6. ИСТИННОЕ ВЫРАВНИВАНИЕ

Многие электролиты, применяемые на практике, способны, тем не менее, обеспечить получение более гладкой поверхности после электроосаждения. Это возможно в том случае, когда $K < 0$, или $di/dy_s > 0$: плотность тока при этом выше во впадинах, чем на выступах. Такое распределение тока возможно, если в растворе содержится подходящий ингибитор, причем ингибирование сильнее выражено там, где выше его поверхностная концентрация. Эта концентрация, в свою очередь, зависит от массопереноса к поверхности: выступы более доступны для диффундирующего вещества.

Последнее указывает на то, что ингибитор такого рода должен расходоваться на электродной поверхности в результате включения в осадок (захвата) или за счет электровосстановления до другого продукта.

Детальный анализ такого рода процессов показал, что в этом случае в качестве независимых переменных, влияющих на величину плотности тока, следует использовать коэффициенты массопереноса веществ.

Если, например, локальная плотность тока контролируется только массопереносом ингибитора, то для разности плотностей тока на выступах и в углублениях можно записать выражение

$$(\hat{i} - \check{i}) = (\partial i / \partial K_i) \cdot (K_i^{\wedge} - K_i^{\check{}}), \quad (8.48)$$

где K_i — коэффициент массопереноса ингибитора. Поскольку для ингибитора $\partial i / \partial K_i < 0$, то $\hat{i} < \check{i}$ (\wedge — выступ, $\check{}$ — углубление).

Преобразуем это выражение:

$$(\hat{i} - \check{i})/i_{av} = (\partial i / \partial K_i) \cdot (K_{i(av)}/i_{av}) \cdot (K_i^{\wedge} - K_i^{\check{}})/K_{i(av)}, \quad (8.49)$$

откуда, учитывая, что можно, как и ранее, считать $i \approx i_{av}$, получаем

$$\Delta i / i_{av} = (\partial \ln i / \partial K_i) \cdot \Delta K_i / K_{i(av)}, \quad (8.50)$$

где знак Δ означает разность указанных величин на выступе и впадине, а символ « av » указывает на усреднение соответствующих значений по всей поверхности.

Поскольку в реальных условиях локальная плотность тока зависит не только от ингибитора, но и от концентрации ионов-реагентов, то с учетом этого выражение (8.50) следует преобразовать:

$$\Delta i/i_{av} = (\partial \ln i / \partial K_i) \cdot \Delta K_i / K_{i(av)} + (\partial \ln i / \partial K_m) \cdot \Delta K_m / K_{m(av)}, \quad (8.51)$$

где K_m — коэффициент массопереноса для ионов металла.

Коэффициенты K_i и K_m здесь зависят только от градиентов концентраций, и поэтому задача о распределении тока сводится к задаче о распределении концентраций.

При плотности тока много меньше предельной диффузионной распределение концентраций электроактивных частиц в диффузионном слое можно считать однородным. Коэффициенты массопередачи K_i и K_m к выступу и впадине синусоидального профиля вида $y_s = H \sin kx$ равны соответственно $D/(\delta - H)$ и $D/(\delta + H)$, поэтому

$$(\Delta K_m / K_{m(av)}) \approx 2H/\delta. \quad (8.52)$$

С другой стороны, ингибитор обычно расходуется на предельном диффузионном потоке, и его концентрационное поле подобно первичному электрическому полю. Для пологого синусоидального профиля

$$\max(\Delta K_i / K_{i(av)}) \approx 2kH \operatorname{cth}(k\delta). \quad (8.53)$$

Как можно видеть, окончательное значение $\Delta i/i_{av}$ зависит не только от H , k и δ , но и от множителя $(\partial \ln i / \partial \ln K_i)$, который определяется свойствами ингибитора в данной системе. Этот множитель (взятый с обратным знаком) и является количественной мерой выравнивающей способности электролита:

$$P = -\partial \ln i / \partial \ln K_i. \quad (8.54)$$

Если принять во внимание общее выражение (8.51), то определение величины P приобретает следующую форму:

$$P = -\Sigma \alpha_j (\partial \ln i / \partial \ln K_j). \quad (8.55)$$

Множитель α_j учитывает различие концентрационных полей для разных веществ (отличающихся индексом j).

Используя это определение, можно по-новому переписать некоторые ранее выведенные формулы. Поскольку $K = d \ln i / dy_s = -kP$, выражение (8.10) переходит в следующее равенство:

$$\ln(H_0/H) = kPh = (2\pi/\lambda)Ph. \quad (8.56)$$

Эта важная формула позволяет определить P по результатам последовательных измерений параметров микропрофиля при осаждении покрытия. Полученную величину можно сравнить с данными измерений тока или потенциала при контролируемой массопередаче.

Действительно, при определяющей роли ингибитора и при $\delta = \text{const}$ получаем

$$P = -\partial \ln i / \partial \ln K_i = -\partial \ln i / \partial \ln c_i \quad (8.57)$$

(в этом выражении c_i — концентрация ингибитора в глубине раствора). Последнее выражение (при постоянном потенциале и толщине диффузионного слоя) можно переписать как

$$\partial \ln i / \partial \ln c_i = (\partial \Delta E / \partial \ln c_i) / (\partial \Delta E / \partial \ln i). \quad (8.58)$$

Таким образом, выполнив серию потенциостатических измерений плотности тока (или гальваностатических измерений ΔE) при различных концентрациях ингибитора, можно определить величину P . Именно указанное отношение производных (8.58) и было первоначально названо «выравнивающей способностью» [3]. Изложенная теория оказалась в полном соответствии с экспериментальными данными измерений параметров профиля [4, 5].

Можно указать еще один удобный экспериментальный метод нахождения величины P . При постоянной концентрации ингибитора имеем

$$-\partial \ln i / \partial \ln K_i = \partial \ln i / \partial \ln \delta. \quad (8.59)$$

При использовании вращающегося дискового электрода (см. гл. 4) $\delta = \text{const} / \omega^{1/2}$, поэтому

$$\ln \delta = \text{const} - 0,5 \ln \omega, \quad (8.60)$$

где ω — угловая скорость вращения, с учетом чего окончательно получаем

$$P = \partial \ln i / \partial \ln \delta = -2 \partial \ln i / \partial \ln \omega = -2(\partial \Delta E / \partial \ln \omega)_i / (\partial \Delta E / \partial \ln i)_\omega. \quad (8.61)$$

Это соотношение дает возможность определить P простыми потенциостатическими или гальваностатическими измерениями на ВДЭ; зная P , можно далее вычислить, как будет происходить сглаживание профиля, пользуясь формулой (8.56).

Большинство электролитов, не содержащих специальных добавок, не проявляет выравнивающих свойств; для них $P \approx 0$ или $0 > P > -0,5$. Для специальных выравнивающих электролитов $P \approx 1$; практически это означает, что полное сглаживание поверхности ($H/H_0 = 0,01$) происходит при толщине осадка около $0,8\lambda \approx 5/k$, как это следует из (8.56).

Теоретический анализ ингибирования (приводящего к эффекту выравнивания) требует некоторых дополнительных данных. В качестве первого приближения можно принять, что снижение тока (при $\eta = \text{const}$) или смещение потенциала (при $i = \text{const}$) пропорционально поверхностной концентрации ингибитора (степени заполнения поверхности); но иногда необходимы и более детальные модели. Простейшая из них заключается в следующем.

Равновесие между адсорбцией и десорбцией ингибитора нарушается в результате расхода ингибитора из-за его включения в осадок. Будем считать, что потоки как десорбции (индекс «*des*»), так и включения (индекс «*inc*»), пропорциональны заполнению θ :

$$j_{des} = K_{des}\theta, \quad (8.62)$$

$$j_{inc} = K_{inc}i\theta. \quad (8.63)$$

Поток включающейся примеси, в соответствии с экспериментальными данными, пропорционален также плотности тока i . Поток к поверхности соответствует скорости адсорбции (индекс «*ads*»):

$$j_{ads} = K_{ads}c_i(1 - \theta), \quad (8.64)$$

и тогда решение полученной системы уравнений (8.62–8.64) с учетом $j_{ads} = j_{inc} + j_{des}$ дает величину заполнения:

$$\theta = K_{ads}c_i / (K_{ads}c_i + K_{inc}i + K_{des}). \quad (8.65)$$

Можно видеть, что θ в результате включения ингибитора уменьшается по сравнению с равновесной величиной.

Далее нам необходимо связать реальную величину плотности тока i при заданном перенапряжении с заполнением. Для этой цели в литературе предложены различные модели, но при невысоких θ все они приводят к уравнению

$$i_{\eta, \theta} \approx i_{\eta, \theta=0}(1 - B\theta). \quad (8.66)$$

Путем анализа выражения (8.66) в сочетании с (8.65) можно установить, с одной стороны, зависимость кинетики соосаждения от параметров процесса, с другой — зависимость кинетики осаждения металла от использованного ингибитора; эта информация важна как сама по себе, так и для анализа эволюции профиля шероховатости.

В настоящее время большая часть промышленных электролитов, применяемых при осаждении металлов, содержит разнообразные органические ингибиторы и блескообразователи, известные под коммерческими названиями, но содержащие хорошо известные функциональные группы. Поэтому информация о кинетике осаждения металлов и включении органики в осадки имеет существенное значение для практики:

- 1) при определении интервалов времени, через которые необходимо корректирование растворов по добавкам;
- 2) при рассмотрении чистоты металла покрытия;
- 3) при определении оптимальных гидродинамических условий электроосаждения.

При $P < 0$ вводится, кроме выравнивающей способности, еще и понятие *микрорассеивающей способности* (МРС) электролитов, которая определяется как $P + 1$. Если МРС попадает в интервал от нуля до единицы, то скорость осаждения на микровыступах выше, чем на микроуглублениях, но распределение тока равномернее

первичного. При $MPC=0$ распределение совпадает с первичным, а при $MPC<0$ микровыступы растут особенно быстро. Наличие высокой положительной MPC приводит к тому, что более доступные в диффузионном отношении места катода (не только микровыступы) растут медленнее — например, снижается и плотность тока на краях катода. В то же самое время факторы макроскопического распределения действуют в противоположном направлении — плотность тока на краях повышается. Поэтому при некоторых размерах электродов (обычно это несколько мм) факторы микро- и макрораспределения накладываются друг на друга.

8.7. УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА РОСТА ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В самом общем случае изучение конкретного распределения электрического поля, поля концентраций и плотности тока требует сложных вычислений для каждой формы поверхности раздела, в связи с чем большой ценностью обладают численные методы. Однако возможен и принципиально иной подход, заключающийся в отказе от изучения конкретных искажений полей вблизи нерегулярной поверхности. Этот метод определяет условия, обеспечивающие устойчивость профиля поверхности, растущей при электроосаждении [2]. Далее обсуждаются основные принципы этого метода.

Разность потенциалов между некоторой плоской поверхностью внутри электрода ($y=0$) и плоскостью $y=d$ в электролите равна

$$\Delta U = \rho_e i y_s + \rho_s i (d - y_s) + \Delta E(i, y_s) \quad (8.67)$$

и состоит из омического падения напряжения на электроде $\rho_e i y_s$ и в электролите $\rho_s i (d - y_s)$, а также поверхностного перенапряжения $\Delta E(i, y_s)$.

В случае неискаженного поля $d\Delta U/dy_s = 0$, и тогда изменение ΔE вдоль электрода компенсируется изменением омической составляющей:

$$d\Delta E(i, y_s)/dy_s = i(\rho_s - \rho_d). \quad (8.68)$$

Можно формально ввести параметр (критерий) ε , равный разнице между величинами, стоящими в правой и левой частях (8.68):

$$\varepsilon = i(\rho_s - \rho_d) - d\Delta E/dy_s = i\Delta\rho - d\Delta E/dy_s. \quad (8.69)$$

При $\varepsilon=0$ поле остается неискаженным, и тогда $di/dy_s = 0$; при $\varepsilon < 0$ соответственно $di/dy_s < 0$, а при $\varepsilon > 0$ выполняется противоположное неравенство $di/dy_s > 0$. В последнем случае фронт роста осадка становится неустойчивым: любой случайно образованный выступ начинает расти быстрее остальной поверхности и уже не может исчезнуть.

В таком виде критерий дает лишь качественный ответ на вопрос об устойчивости роста. Однако на этой основе возможны и количественные суждения. Естественно предположить, что производная di/dy_s в первом приближении пропорциональна ε :

$$di/dy_s = k_1 \varepsilon, \quad (8.70)$$

или

$$di/dy_s = k_1 (i\Delta\rho - d\Delta E/dy_s). \quad (8.71)$$

Последнее выражение можно модифицировать, приняв во внимание, что полная производная $d\Delta E/dy_s$ включает частную $\partial\Delta E/\partial y_s$, а также слагаемое $(\partial\Delta E/\partial i)(\partial i/\partial y_s)$. Первое из этих слагаемых обусловлено изменениями диффузионного пути к разным точкам профиля (неравнодоступность), в результате чего поляризационные кривые в этих точках смещаются. Вторая из производных учитывает поляризуемость. Итак, (8.71) переходит в

$$di/dy_s = k_1 (i\Delta\rho - \partial\Delta E/\partial y_s - \partial\Delta E/\partial i \cdot \partial i/\partial y_s) \quad (8.72)$$

и окончательно получаем приближенное равенство

$$di/dy_s \approx \frac{i\Delta\rho - \partial\Delta E/\partial y_s}{1/k_1 + \beta}. \quad (8.73)$$

При $d\Delta E/dy_s = 0$ это выражение упрощается до

$$di/dy_s = \frac{i\Delta\rho - \partial\Delta E/\partial y_s}{1/k_1 + \beta}. \quad (8.74)$$

Теперь интересно сравнить это выражение с другим, а именно с (8.30), относящимся к тому же случаю, но полученным прямым расчетом. Это сравнение показывает, что в случае синусоидального профиля коэффициент k_1 равен $k/(\rho_s + \rho_d)$, где k — волновое число синусоиды. Поэтому

$$di/dy_s = \frac{i\Delta\rho - \partial\Delta E/\partial y_s}{(\rho_s + \rho_d)/k_1 + \beta}, \quad (8.75)$$

а в более общей форме

$$di/dy_s = \frac{i\Delta\rho - \partial\Delta E/\partial y_s}{(\rho_s + \rho_d)/K_1 + \beta}, \quad (8.76)$$

где K_1 — коэффициент первичного распределения тока.

Последнее уравнение особенно ценно тем, что учитывает все основные входящие факторы: омическое падение напряжения, поляризацию на границе фаз, форму профиля и концентрационные изменения в приэлектродном слое. Подставляя все необходимые величины, можно найти di/dy_s для любых экспериментальных условий и, следовательно, определить динамику эволюции профиля.

Рассмотрим несколько примеров применения данного метода.

1. Если нет концентрационной поляризации и ингибирования, то $d\Delta E/dy_s = 0$, и поэтому, в силу условия $\rho_s \gg \rho_d$, выражение (8.76) упрощается:

$$di/dy_s = i\rho_s K_1/(\rho_s + K_1\beta), \quad \text{или} \quad d\ln i/dy_s = K_1 \left(1 + \frac{K_1\beta}{\rho_s}\right)^{-1}. \quad (8.77)$$

Приняв для электрохимической поляризации $\beta = RT/(anFi) = 1/(anfi)$, получаем

$$di/dy_s = iK_1 \left(1 + \frac{K_1}{anfi\rho_s}\right)^{-1}. \quad (8.78)$$

2. В случае существенной концентрационной поляризации необходимо учесть зависимость ΔE от концентрации электроактивных ионов. Для однородного поля концентраций имеем

$$c_s(y_s) = c_{s(av)} + i[y_s - y_{s(av)}]/(DnF). \quad (8.79)$$

Этому соответствует распределение скачка потенциала $d\Delta E/dy_s$:

$$d\Delta E/dy_s = - \frac{iRT}{Dn^2F^2c_0(1 - i/i_d)}, \quad (8.80)$$

где c_0 — концентрация ионов металла в глубине раствора.

При этом числитель правой части выражения (8.76) принимает вид

$$i \left\{ \Delta\rho + RT \left[Dn^2F^2c_0 \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \right]^{-1} \right\} = i[\Delta\rho + RT/(Dn^2F^2c_s)]. \quad (8.81)$$

Из формулы видно, что в данном случае, наряду с омическим сопротивлением электролита, возникает некоторое дополнительное сопротивление, равное $RT/(Dn^2F^2c_s)$ и возрастающее при увеличении плотности тока. Это объясняет прогрессирующий рост шероховатости по мере приближения к предельной плотности тока. Принимая во внимание, что при концентрационной поляризации $\beta = RTi_d/[anFi(i_d - i)]$, получаем окончательный вид (8.76) при высоких плотностях тока:

$$di/dy_s = \frac{i[\Delta\rho + RT/(Dn^2F^2c_s)]}{(\rho_s + \rho_d)/K_1 + RTi_d/[anFi(i_d - i)]}. \quad (8.82)$$

3. В случае сильной ингибирующей адсорбции основную роль играет выравнивающая способность P :

$$\partial\Delta E/\partial y_s = \beta di/\partial y_s = -\beta kPi. \quad (8.83)$$

В этом случае выражение для полной производной di/dy_s (8.76) переходит в $di/dy_s = \frac{i\Delta\rho + \beta kPi}{(\rho_s + \rho_d)/K_1 + \beta}$. При высоких выравнивающей способности P и поляризуемости β первыми слагаемыми в числителе и знаменателе можно пренебречь, и тогда эта полная производная близка к частной, которая выражается формулой

$$\partial i/\partial y_s = kPi. \quad (8.84)$$

4. При очень высокой кривизне поверхности необходимо учесть связанное с этим смещение потенциала $\Delta E = 2\gamma V_{at}/(nFR)$, где γ — удельная поверхностная энергия. Эта добавка очень важна, например, при анализе роста дендритов. Для синусоидальной шероховатости максимальные величины радиуса кривизны на выступе и впадине профиля равны $R = 1/(k^2 H)$, но имеют противоположные знаки; это приводит к разнице потенциалов между данными точками $\Delta \bar{E} - \Delta \check{E} = 4\gamma V_{at}/(nFR) = 4\gamma V_{at} k^2 H/(nF)$, и тогда добавка к градиенту потенциала составляет

$$\partial \Delta E / \partial y_s = (\Delta \bar{E} - \Delta \check{E}) / 2H = 2\gamma V_{at} k^2 / (nF). \quad (8.85)$$

Учет этого слагаемого важен только при очень больших k (т. е. при очень малом шаге шероховатости).

5. Влияние структурных факторов, таких как кристаллографическая неоднородность, дефекты структуры, изменения адсорбции на гранях с разными индексами и т. д., можно описать так же, как влияние шероховатости. В таких случаях уравнение для эволюции микропрофиля имеет вид

$$dH/dh = kH + k_{cryst}. \quad (8.86)$$

Второе слагаемое здесь отражает структурную неоднородность. Обычно эта безразмерная величина находится в пределах от 0,01 до 0,1.

После интегрирования (8.86) дает

$$H = H_0 \exp(kh) + (k_{cryst}/k)[\exp(kh) - 1]. \quad (8.87)$$

Вследствие ненулевой величины структурной неоднородности, т. е. при $k_{cryst}/k > 0$, первоначально идеально гладкая поверхность приобретает шероховатость около 1 мкм при толщине покрытия 10–1000 мкм.

8.8. БЛЕСТЯЩИЕ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯ

Все сказанное в п. 8.6 относительно выравнивания справедливо и для получения покрытий с блестящей поверхностью. В этом случае сглаживаются шероховатости с очень малой амплитудой (0,5 мкм и меньше). Блестящей поверхностью могут обладать и металлы с более высокой амплитудой шероховатости, но с очень большим шагом. Сглаживание столь малой шероховатости обычно происходит при наличии на поверхности тонких пленок различной природы, затрудняющих, но не блокирующих полностью, доставку ингибитора.

Обычно полагают, что механизм образования блеска поверхности практически аналогичен выравниванию; не случайно многие блескообразующие добавки являются одновременно выравнивающими. Однако масштаб процесса в двух случаях различен: при выравнивании речь идет о размере порядка толщины диффузионного слоя, а при блескообразовании — о значительно меньшем размере, порядка толщины

поверхностных пленок, которые в этом случае играют ту же роль, что диффузионный слой при выравнивании.

Имеется значительное количество блескообразующих веществ, активных в различных электролитах: это ацетиленовые спирты (такие, как бутиндиол), ароматические альдегиды, азокрасители, тиазо- и оксоазокрасители, некоторые кетоны и содержащие серу органические соединения.

Можно добавить, что и механизм блескообразования при электрохимическом (анодном) полировании имеет сходную природу. Основное различие лежит в природе поверхностной пленки: при электрополировании на поверхности формируется вязкий слой из продуктов растворения материала электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C. *J. Electrochem. Soc.* **98**, 116 (1951); **101**, 225 (1954).
2. Барабошкин Н. А. Электрокристаллизация металлов из расплавленных электролитов. — М.: Наука, 1976.
3. Watson S. A., Edwards J. *Trans. Inst. Metal Finishing* **34**, 167 (1957).
4. Muresan M., Varvara S. Leveling and Brightening Mechanisms in Metal Electrodeposition in «Metal Electrodeposition». P. 1–45. — N.Y.: Nova Science Publishers, 2005.
5. Кругликов С. С. // Итоги науки, электрохимия. — М.: ВИНТИ, 1967. — С. 117.

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

9.1. НЕСТАЦИОНАРНАЯ ДИФфуЗИЯ

В отсутствие фарадеевских процессов концентрация реагирующих частиц в электрохимической ячейке однородна, и диффузионного слоя у электрода не образуется. После наложения потенциала или тока концентрационный профиль различных участвующих в процессе частиц изменяется во времени вплоть до достижения равновесия фарадеевских, диффузионных и конвективных процессов. Если потенциал или ток не меняются во времени, то формируется стационарный диффузионный слой определенной толщины (см. гл. 4). В нестационарных электрохимических условиях, особенно в случаях непостоянства тока или потенциала, диффузионный слой также изменяется во времени. В данной главе будут рассмотрены различные зависящие от времени электрохимические явления, главным образом, с точки зрения их влияния на электроосаждение металла. Будет, кроме того, показано, как развитые здесь представления используются при изучении электрохимической кинетики.

Интерес к применению нестационарных процессов для электроосаждения вызван практическими возможностями управления структурой и свойствами осадков, включая их твердость, размер зерен и др., а также возможностью интенсификации процесса роста осадка по сравнению с обычным применением постоянного тока. С теоретической точки зрения, знание транзиентных (переходных) электродных процессов может быть с успехом использовано при количественном изучении кинетики электродных процессов.

Электродные процессы при наложении на электрод изменяющегося во времени тока или потенциала могут быть как стационарными или квазистационарными, так и нестационарными, в зависимости от соотношения времени релаксации системы и характерного времени изменения электрического параметра (например, длительности импульса тока). Часто самым медленным процессом является диффузия с характерным временем 1–10 с; типичное время отклика для фарадеевского процесса имеет порядок от 0,1 до 1 мс. Поэтому типичный для электродных процессов диапазон частот составляет от 0,1 до 10^4 Гц. Электрохимические системы нечувствительны к более

быстрым колебаниям тока или потенциала, в то время как в случае более медленных изменений они ведут себя как стационарные.

В случае очень коротких импульсов или высоких частот необходимо учитывать ток заряжения двойного слоя, так как не весь заряд идет на фарадеевский процесс в начале импульса. Длительность процесса заряжения обычно имеет порядок 1 мс. Следовательно, при частотах около 1000 Гц фарадеевский ток искажается в результате заряжения двойного электрического слоя.

Наиболее практически важные переходные процессы, связанные с нестационарной диффузией, состоят в следующем: 1) постепенное установление нового значения приэлектродной концентрации при включении и выключении тока; 2) установление колебаний приэлектродной концентрации при наложении переменного тока на постоянный; 3) колебания концентрации при периодическом переключении полярности (т. е. реверсии) тока; 4) изменения концентраций при линейной развертке тока или потенциала. Частными практически важными случаями являются синусоидальный ток без постоянной составляющей и импульсы, чередующиеся с перерывами (паузами) тока.

Общей основой для рассмотрения всех подобных задач является уравнение нестационарной диффузии (второй закон Фика)

$$\partial c / \partial t = D(\partial^2 c / \partial x^2 + \partial^2 c / \partial y^2 + \partial^2 c / \partial z^2) \quad (9.1)$$

с соответствующими начальными и граничными условиями. В данном уравнении x , y и z это пространственные декартовы координаты, t — время, а D — коэффициент диффузии электроактивных частиц. В одномерном варианте уравнение упрощается:

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2, \quad (9.2)$$

где x — расстояние от электрода. Решение $c(x, y, z, t)$ или $c(x, t)$ определяет концентрацию ионов-реагентов в любой точке раствора в любой момент времени и, в частности, дает зависимость их приэлектродной концентрации от времени. Если играет роль миграция, то D есть эффективный коэффициент диффузии, введенный в гл. 4.

Упомянутые выше начальные и граничные условия зависят от реальной рассматриваемой электрохимической системы. Например, если электрод первоначально находится при равновесном потенциале, а в момент $t = 0$ включается плотность тока i , то одно из граничных условий записывается так:

$$\partial c / \partial x(0, t) = i / (DnF). \quad (9.3)$$

Это значит, что градиент концентрации у электрода определяется приложенной плотностью тока, которая возникает в момент $t = 0$ и затем остается постоянной. Протекание фарадеевского тока приводит к тому, что концентрация электроактивных частиц уменьшается, и этот процесс распространяется от электрода в глубину раствора;

в результате возникает диффузионный слой конечной толщины. В некоторых случаях с точки зрения математики удобно рассматривать этот слой как уходящий в бесконечность. Поэтому второе граничное условие это $c(x, \infty) = c_0$, а начальное условие это, естественно, $c(x, t=0) = c_0$. В данном случае решение единственно и определяет не только концентрацию частиц, но и электродный потенциал как $E = E^0 + [RT/(zF)] \ln c(0, t)$.

В другом случае, когда электродный потенциал резко переключается с одного значения до другого, решение уравнения диффузии позволяет найти зависимость плотности тока от времени $i(t)$ через градиент концентрации: $i = zFD[dc(x, t)/dx]_{x=0}$. Таким же способом решают и другие задачи определения потенциалов, токов и концентраций при любых заданных электрических условиях, например наложении токов различной формы.

Рассмотрим несколько наиболее характерных случаев.

9.2. ВКЛЮЧЕНИЕ–ВЫКЛЮЧЕНИЕ ТОКА ИЛИ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

В данном случае к граничному условию (9.3) следует добавить еще одно условие на границе диффузионного слоя (δ), а именно

$$c(\delta, t) = c_0, \quad (9.4)$$

означающее, что в данной области концентрация неизменна. Это отличается от обычно используемого в таких задачах условия на бесконечности и связано с тем, что в реальных системах устанавливается диффузионный слой конечной толщины.

Решение уравнения (9.2) для концентрации у поверхности (c_s) в указанных условиях представляет собой сумму быстро сходящегося ряда (m — индекс суммирования):

$$c_s = c(0, t) = c_0 - i\delta/(DnF) \{1 - 8/\pi^2 \sum m^{-2} \exp[-\pi^2 mDt/(4\delta^2)]\}. \quad (9.5)$$

Ограничиваясь первым слагаемым (компенсируем отброшенные члены множителем $\pi^2/8$, в результате чего окончательный множитель перед экспонентой оказывается равным единице), получаем

$$c_s \approx c_0 - i\delta/(DnF) \{1 - \exp[-\pi^2 Dt/(4\delta^2)]\}. \quad (9.6)$$

Исходя из этого соотношения, можно оценить время установления стационарного состояния для различных условий осаждения. Например, при $i = 0,35i_d$ стационарный потенциал устанавливается с точностью 5 мВ примерно за 10 с, а при плотностях тока, приближающихся к i_d , это время возрастает до десятков секунд.

При $t \rightarrow 0$ и $\delta \rightarrow \infty$ выражение в фигурных скобках в формуле (9.5) стремится к $(2/\delta)(Dt/\pi)^{1/2}$, и тогда (9.5) переходит в

$$c_s \approx c_0 - (2i/nF)(t/\pi D)^{1/2}. \quad (9.7)$$

Данное решение является точным для полубесконечного пространства, когда соотношение (9.4) заменяется условием $c(\infty, t) = c_0$. Им можно пользоваться также при $Dt/\delta^2 < 0,1$.

Из (9.7) можно найти время, за которое концентрация на поверхности электрода (при $i > i_{lim}$) падает до нуля; это так называемое *переходное время* t_t :

$$t_t = (\pi D/4)(nFc_0/i)^2. \quad (9.8)$$

При $i = i_{lim} = DnFc_0/\delta$ переходное время равно

$$t_t = \pi\delta^2/(4D). \quad (9.9)$$

Комбинация (9.7) и (9.8) дает

$$c_s/c_0 = 1 - (t/t_t)^{1/2}. \quad (9.10)$$

Уменьшение концентрации электроактивных частиц на электроде приводит к появлению дополнительного слагаемого в электродном перенапряжении, которое называется концентрационным (диффузионным) перенапряжением. В данном случае оно определяется выражением

$$\eta_d = [RT/(nF)]\ln(c_s/c_0) = [1/(nf)]\ln[1 - (t/t_t)^{1/2}]. \quad (9.11)$$

Данное соотношение показывает, что при достижении переходного времени перенапряжение резко возрастает, что дает возможность для экспериментального нахождения t_t . Следует отметить, что выражение (9.11) справедливо лишь при достаточно высоких токах, когда t_t меньше, чем $\pi\delta^2/(4D)$. При включении предельного тока i_{lim} довольно быстро начинает соблюдаться условие (9.6), что соответствует линейному возрастанию диффузионного перенапряжения во времени.

В случае чисто диффузионного контроля скорости электродного процесса из (9.8) следует, что произведение $it^{1/2}$ не зависит от плотности тока. Если на опыте наблюдается уменьшение этой величины при росте плотности тока, то это является показателем наличия другой (недиффузионной) замедленной стадии.

Возможность использования соотношения (9.7) вместо (9.5) связана с тем, что фронт распространения концентрационных изменений («концентрационная волна») продвигается от электрода в глубину раствора по закону

$$\lambda \approx (Dt)^{1/2}. \quad (9.12)$$

Пока $\lambda < \delta$, т. е. концентрационная волна не достигла границы диффузионного слоя, условия $c(\delta, t) = c_0$ и $c(\infty, t) = c_0$ совпадают и можно пользоваться более простым уравнением. При малых временах выражение (9.7) является даже более точным.

При рассмотрении процесса выключения тока математическая задача остается неизменной. Когда начальная поверхностная концентрация электроактивных частиц отлична от объемной, т. е. $c_s \neq c_0$,

ее временная зависимость после выключения тока приближенно описывается следующим образом:

$$c_s(t) - c_0 = [c_s(0) - c_0] \exp[(-\pi^2 D t / (4\delta^2))]. \quad (9.13)$$

Другая ситуация возникает, когда на систему налагается постоянное перенапряжение, а не ток. Рассмотрим распространенный случай, когда электрод сначала находится в равновесии, а затем ему сообщается перенапряжение, соответствующее предельному току. Протекающий ток при этом зависит от гидродинамических условий в растворе, а конкретно от толщины диффузионного слоя. В случае постоянной толщины δ этого слоя плотность тока зависит от времени как

$$i \approx i_{in}(1 - kt^{1/2}) = [i_0 n F \eta / (RT)](1 - kt^{1/2}), \quad (9.14)$$

где i_{in} — первоначальная величина плотности тока.

Очевидно, что в данных условиях ток асимптотически приближается к величине $i_{lim} = D n F c_0 / \delta$, соответствующей предельной диффузионной плотности тока на плоскую поверхность. Если же диффузионный слой может распространяться до бесконечности, т. е. при полном отсутствии конвекции, то $\delta = kt^{1/2}$, и наблюдается другая зависимость плотности тока от времени

$$i(t) = n F c_0 (D / \pi t)^{1/2}, \quad (9.15)$$

соответствующая спаду тока от начальной величины до нуля. Вначале на самом деле имеют место процессы заряжения двойного слоя (в результате которых бесконечно большой начальный ток не наблюдается). Поэтому фактически наблюдаемая плотность тока зависит от применяемой аппаратуры. В общем случае в данном уравнении c_0 является суммой концентраций окисленной и восстановленной форм. Уравнение (9.15) выведено Ф. Коттреллом в 1902 г. и носит его имя.

Уравнение Коттрелла справедливо для электрода бесконечного размера; в противном случае ток не падает до нуля, так как к решению добавляется слагаемое, равное $knFDc_0/r$ (k слабо зависит от времени, асимптотически возрастая от 1 до $4/\pi$). Видимо, это относится и к случаю, когда имеется диффузионный слой конечной толщины; тогда в дополнительном слагаемом вместо r появляется δ .

Уменьшение тока по закону квадратного корня особенно характерно для начального периода после включения потенциала, отличающегося от равновесного. Это широко используется в релаксационных методах изучения электродных процессов; отметим, что решение Коттрелла неприменимо в случае невысоких плотностей тока, $i \ll i_{lim}$. При ступенчатом изменении потенциала от равновесного до перенапряжения порядка нескольких мВ соответствующий ток изменяется как

$$i = i_0 n f \eta (1 - kt^{1/2}), \quad \text{где } f = F / (RT). \quad (9.16)$$

Это позволяет найти величину i_0 из графика зависимости i от $t^{1/2}$ путем экстраполяции на нулевое время. Этот метод успешно применяют при изучении относительно медленных электродных процессов для нахождения плотности тока обмена и других электрохимических параметров. Для быстрых процессов такой метод неприменим, так как данные вуалируются эффектами, связанными с зарядением двойного слоя.

При уменьшении толщины диффузионного слоя δ уменьшается и время установления стационарной величины плотности тока. Это используется при квазистационарной съемке поляризационных кривых: чем тоньше слой δ , тем быстрее можно выполнить съемку, не отклоняясь от стационарного состояния.

9.3. НАЛОЖЕНИЕ СИНУСОИДАЛЬНОГО ТОКА

При наложении переменного тока (AC — *alternative current*) на постоянный (i_{const}) общую зависимость плотности тока, проходящего через электрод, от времени можно выразить как

$$i = i_{const} + i_{al} \sin \omega t, \quad (9.17)$$

где ω — частота, а i_{al} — амплитуда переменного тока. В этом случае градиент концентрации ионов у электрода изменяется во времени как

$$\partial c(0, t) / \partial t = (i_{const} + i_{al} \sin \omega t) / (DnF). \quad (9.18)$$

Поверхностная концентрация электроактивных частиц также изменяется; соответствующую зависимость от времени можно найти, решая уравнение (9.2) с граничным условием (9.18). Второе граничное условие ставится на границе диффузионного слоя и может быть задано в форме $c(\delta) = c_0$, или $\partial c(\delta, t) / \partial x = 0$. Решение обычно является довольно сложным [1], но, если δ известно и амплитуда i_{al} не слишком велика, так что предельная плотность тока не достигается, то приближенное решение можно выразить как

$$c(t) = c_1 + c_2 \sin(\omega t - \gamma) + c_0 \exp[-\pi^2 D t / (4\delta^2)]. \quad (9.19)$$

В общем случае решение состоит из трех слагаемых: постоянного, периодического и релаксирующего. В приближении (9.19) периодическое слагаемое изменяется по синусоидальному закону, а релаксирующее — по экспоненциальному.

Экспоненциальное слагаемое («исчезающий терм») спадает до нуля довольно быстро; легко показать, что при $t > 2\delta^2/D$ оно уменьшается примерно в 100 раз, и им можно пренебречь. Это происходит при номере цикла (с начала процесса) n , равном

$$n \approx \delta^2 \omega / (\pi D) = 2\delta^2 / (DT), \quad (9.20)$$

где T — период изменения переменного тока, а $\omega = 2\pi/T$. Величина $t_0 = 4\delta^2/(\pi^2 D)$ — время релаксации системы; за это время исчезающий

терм уменьшается в 2,7 раза по сравнению с начальной величиной, а t_0 составляет примерно половину переходного времени.

Параметры c_1 и c_2 (относящиеся соответственно к постоянному и периодическому току), а также γ можно вычислить, решая уравнение диффузии без начальных условий и с периодическими граничными, как это указано выше. Это решение приближенно выражается в следующем виде:

$$c_1 = c_0 - i_{const} \delta / (DnF), \quad (9.21)$$

что соответствует электролизу при постоянном токе;

$$c_2 = [i_{al}/(nF)](2D\omega)^{-1/2} \quad (9.22)$$

и

$$\gamma = \arcsin[(\sin \beta + \sinh \beta) / (2 \sin^2 \beta + 2 \sinh^2 \beta)^{1/2}], \quad (9.23)$$

где $\beta = [2\delta^2\omega/(D)]^{1/2}$.

Приближенные значения величины $\sin \gamma$ (рис. 9.1), характеризующей фазовый сдвиг γ , на трех интервалах изменения величины β таковы: $0 < \beta \leq 1$, $\sin \gamma \approx 1$; $1 < \beta \leq 3,2$, $\sin \gamma \approx 1,14 - 0,15\beta$; $\beta > 3,2$, $\sin \gamma \approx 0,71$.

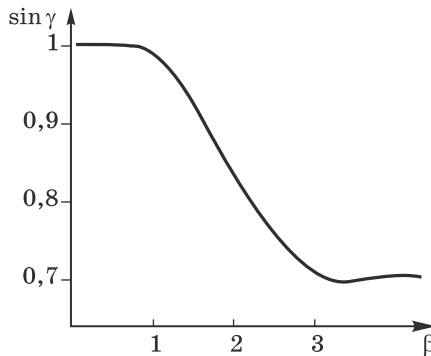


Рис. 9.1. Зависимость $\sin \gamma$ (γ — угол сдвига фаз) от параметра β

Другими словами, приэлектродная концентрация колеблется вблизи средней величины $c_1 = c_0 - i_{const} \delta / (DnF)$, соответствующей электролизу при постоянном токе; амплитуда колебаний концентрации зависит от частоты ω наложенного тока как $[i_{al}/(nF)](2D\omega)^{-1/2}$, частота колебаний концентрации равна частоте тока, но они происходят с опозданием по фазе, равным γ . Этот сдвиг фаз равен $\pi/2$ при малых β и $\pi/4$ при больших β . Безразмерный параметр β , таким образом, является важной характеристикой режима переменного тока. Как будет показано в п. 9.4, этот параметр связан с отношением глубины проникновения концентрационной волны в электролит к толщине диффузионного слоя.

При высоких частотах необходимо учитывать также заряджение двойного слоя, что дает некоторый дополнительный сдвиг фаз между током и концентрацией.

Концентрация у поверхности не может упасть ниже нуля, что дает естественное условие для нахождения максимальной амплитуды переменного тока:

$$i_{al} \leq nFc_0(2D\omega)^{1/2} - i_{const}\beta. \quad (9.24)$$

Если $i_{al}/i_{const} > 1$, то в течение некоторой части периода t_a через поверхность идет ток противоположного знака (рис. 9.2); такие режимы представляют особый интерес при электроосаждении.

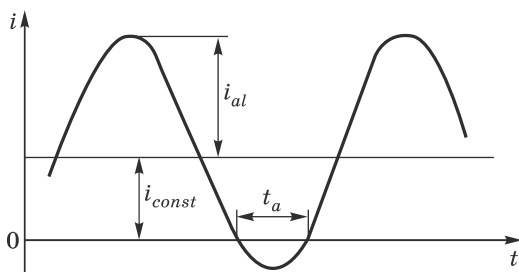


Рис. 9.2. Зависимость тока i от времени t при $i_{al}/i_{const} > 1$

Экспериментальный метод, основанный на измерении комплексного электрического импеданса электрохимических систем при наложении переменного тока (малой амплитуды и в широком диапазоне частот), называется электрохимической импедансной спектроскопией (английская аббревиатура *EIS*). Этот один из наиболее мощных электрохимических методов [2] основывается на измерении фазового сдвига γ .

9.4. СТАЦИОНАРНЫЙ И ПУЛЬСИРУЮЩИЙ ДИФFUЗИОННЫЕ СЛОИ

По мере продвижения от электрода в глубь раствора амплитуда колебаний концентрации падает по закону $\exp[-(\omega/2D)^{1/2}x]$, а сдвиг фаз изменяется как $\gamma = \gamma(x=0) + (\omega/2D)^{1/2}x$. На расстоянии от электрода $\lambda \approx 5(2D/\omega)^{1/2}$ эта амплитуда падает более чем в 100 раз, и становится пренебрежимо малой. Поэтому такое расстояние λ можно считать границей проникновения концентрационной волны. Таким образом, критерий β из предыдущего раздела можно представить как

$$\beta \approx 10\delta/\lambda. \quad (9.25)$$

В обычных условиях $\lambda \ll \delta$; это дает основания для разделения всего диффузионного слоя на две части: пульсирующую λ и стационарную δ

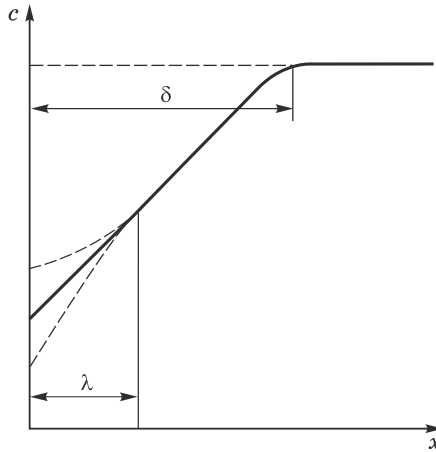


Рис. 9.3. Стационарный (δ) и пульсирующий (λ) диффузионные слои; штриховые кривые показывают пределы колебаний концентрации в пульсирующем слое, а также величину концентрации в отсутствие тока (горизонтальный пунктир)

(рис. 9.3) [3]. Такое разделение возможно не только в случае переменного, но и пульсирующего тока различной формы. В последнем случае величина λ несколько изменяется в течение цикла.

Разделение диффузионного слоя на стационарную и пульсирующую части является не вполне строгим, но позволяет в ряде случаев заметно упростить решение задач нестационарной диффузии при электроосаждении. При этом удастся получить более простые и довольно точные расчетные формулы.

В случае периодических колебаний потенциала (а не тока) концентрация изменяется сходным образом. При катодном потенциостатическом импульсе плотность тока уменьшается вследствие падения концентрации. Интересно, что, если после катодного импульса потенциал возвращать к равновесному значению (при $c = c_0$), то при этом будет наблюдаться анодный ток, поскольку из-за пониженной приэлектродной концентрации ($c < c_0$) соответствующий равновесный потенциал будет более отрицательным. Вслед за этим произойдет экспоненциальное восстановление начальной концентрации.

9.5. ПРЯМОУГОЛЬНЫЕ ИМПУЛЬСЫ

При поочередном следовании прямоугольных катодных (i_c, t_c) и анодных (i_a, t_a) импульсов (включая случай $i_a = 0$, т. е. паузу) осадок металла образуется только при соблюдении условия

$$i_c t_c > i_a t_a, \quad (9.26)$$

т. е. $q_c > q_a$; это справедливо, если катодный и анодный выходы по току (BT_c и BT_a) составляют 100%, иначе (9.26) переходит в неравенство $q_c BT_c > q_a BT_a$. При этом средняя за период плотность тока равна

$$i_{av} = (|i_c|t_c - |i_a|t_a)/(t_c + t_a). \quad (9.27)$$

В случае импульсных режимов такого типа (реверсивных токов, РТ) основными параметрами, характеризующими процесс электроосаждения, являются заряды $q_c = i_c t_c$ и $q_a = i_a t_a$. Плотность тока катодного импульса может быть весьма велика, превышая в 10 или даже 100 раз предельную величину; однако при этом соответствующая длительность импульса должна быть малой, не превышая переходного времени для данной плотности тока. Характер изменения величины c_s в течение импульса показан на рис. 9.4.

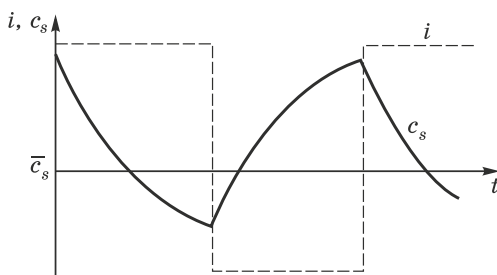


Рис. 9.4. Изменения c_s при наложении прямоугольных импульсов тока i

Для количественного нахождения зависимости c_s от времени уравнение диффузии решают с граничными и начальными условиями, которые в данном случае записываются как $i(t) = i_c$ для катодных импульсов, т. е. при $m(t_c + t_a) < (m+1)t_c + mt_a$ и $i(t) = i_a$ для анодных, т. е. при $(m+1)t_c + mt_a < (m+1)(t_c + t_a)$; здесь m — целое число.

Решение этой задачи [4] имеет вид суммы бесконечного ряда типа (9.5). Его можно выразить (как и в случае наложения переменного тока на постоянный) как сумму постоянного, периодического и исчезающего слагаемых; когда последнее спадает до нуля, то в установившемся режиме определяются два крайних значения концентраций, между которыми происходят колебания:

1) в начальный момент

$$c_1 = c_0 - 8\delta/(\pi^2 DnF) \sum_{k=0}^{\infty} m_k^{-1} \left\{ i_c \frac{\exp(-m_k t_a/t_0) - \exp(-m_k T/t_0)}{1 - \exp(-m_k T/t_0)} - \right. \\ \left. - i_a \frac{1 - \exp(-m_k t_a/t_0)}{1 - \exp(-m_k T/t_0)} \right\}, \quad \text{где } m_k = (2k+1)^2, \quad T = t_c + t_a; \quad (9.28)$$

2) в конце катодного импульса (или, что то же самое, в момент начала паузы или анодного импульса)

$$c_2 = c_0 - 8\delta/(\pi^2 DnF) \sum m_k^{-1} \left\{ i_c \frac{1 - \exp(-m_k t_c/t_0)}{1 - \exp(-m_k T/t_0)} - i_a \frac{\exp(-m_k t_a/t_0) - \exp(-m_k T/t_0)}{1 - \exp(-m_k T/t_0)} \right\}. \quad (9.29)$$

Вывод этих уравнений можно найти, например, в [4]. Разность $c_2 - c_1$ это интервал колебаний приэлектродной концентрации. В частном случае $i_a = 0$ и $T \rightarrow \infty$, т. е. при единичном импульсе, (9.29) совпадает с (9.5).

В течение каждого импульса концентрация c изменяется экспоненциально в соответствии с (9.6) и с константой времени t_0 . Выражения (9.28) и (9.29) можно использовать при любых расчетах, связанных с пульсирующим током. Так, (9.29) позволяет найти максимально возможную плотность тока, при которой c падает до нуля в конце импульса. Эта плотность тока определяет максимальную (среднюю за период) скорость осаждения.

Общее выражение, определяющее отношение предельной диффузионной плотности тока к максимально возможной величине средней плотности пульсирующего тока, получается при использовании концепции пульсирующего диффузионного слоя и имеет вид

$$i_{lim}/i_{av}(\max) = 1 + (t_{pause})^{3/2} (T \cdot t_{pulse} \cdot t_0)^{-1/2}. \quad (9.30)$$

Это соотношение показывает, что указанная максимально возможная средняя за период плотность тока всегда меньше предельной, и в связи с этим применение пульсирующих токов не может привести к ускорению электроосаждения. Тем не менее пульсирующие или реверсивные режимы могут быть эффективны. Дело в том, что в случае постоянного тока получить компактный осадок при $i \rightarrow i_{lim}$ не удастся, а на максимально допустимом при реверсивном или импульсном токе подходящей формы это возможно. Для того, чтобы найти соответствующую максимальную плотность тока в импульсе, достаточно умножить величину $i_{av}(\max)$ из (9.30) на T/t_{pulse} . При этом высоком значении плотности тока в импульсе зародышеобразование происходит быстрее, чем в условиях постоянного тока; при том же количестве осажденного металла число зародышей оказывается больше. Качественно это можно объяснить тем, что если, например, плотность тока возрастает вдвое, то при том же возрастании перенапряжения скорость нуклеации может возрасти в 10 и более раз, в результате чего формируются более мелкозернистые осадки.

9.6. РОЛЬ ПАУЗЫ ТОКА ИЛИ АНОДНОГО ПЕРИОДА

Если за катодным импульсом следует пауза или анодный импульс, то в это время происходит возвращение концентрации в диффузионном слое к начальной величине за счет переноса из объема раствора (в случае паузы) и, кроме того, за счет растворения электрода (в случае анодного импульса). Во время паузы могут происходить и другие процессы, например десорбция ПАВ (если максимум адсорбции ПАВ имеет место при потенциале импульса), или, наоборот, увеличение адсорбции — в случае, когда потенциал максимума адсорбции находится в более положительной области. В результате адсорбции растворенного кислорода может начаться пассивация поверхности. Благодаря энергии, запасенной в ДС (точнее, в результате разряда ДС на фарадеевский процесс), могут произойти побочные электрохимические процессы.

Применение анодных импульсов часто оказывается эффективным при получении очень гладких покрытий с минимумом дефектов структуры. Это отчасти связано с растворением при анодном импульсе наиболее активных, т. е. дефектных, мест или областей с положительной кривизной (пиков) на поверхности. Если во время последнего катодного периода возникли выступы, способные при дальнейшем росте образовать дендриты, то именно они растворяются последующим анодным импульсом в первую очередь. Анодные периоды, которые возникают при наложении переменного тока на постоянный (при условии достаточной амплитуды, т. е. при $i_{al}/i_{const} > 1$), играют аналогичную роль.

Итак, следует рассматривать три фактора, влияющих на структуру и свойства покрытий при осаждении периодическими токами: приэлектродную концентрацию ионов-реагентов, микрораспределение тока на поверхности электрода и адсорбцию поверхностно-активных добавок. При анализе адсорбции играет роль не только термодинамика, но и кинетика адсорбции: если стационарное состояние устанавливается медленно, то реально будет постоянно наблюдаться некоторое среднее заполнение поверхности, тогда как при быстрой адсорбции равновесие будет успевать установиться (измениться) как во время катодных, так и во время анодных импульсов.

9.7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА, ВЫХОД ПО ТОКУ И ВКЛЮЧЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССАХ

Реверсивный ток (РТ) позволяет получить более равномерные макро- и микрораспределения металла по сравнению с постоянным током.

Рассмотрим этот вопрос на примере распределения тока по шероховатому профилю. Согласно (8.13), если начальная амплитуда шероховатости составляет ϵ_0 , то по окончании анодного периода она

равна

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \exp(k_c h_c), \quad (9.31)$$

где h_c — приращение толщины осадка за этот период при 100%-м выходе по току.

Аналогично, по окончании последующего анодного импульса

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 \exp(-k_a h_a), \quad (9.32)$$

или

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 \exp(k_c h_c - k_a h_a). \quad (9.33)$$

Таким образом, условие равномерного распределения (за весь период), т. е. $\varepsilon_2 < \varepsilon_0$ есть неравенство

$$k_c h_c < k_a h_a, \quad (9.34)$$

или

$$k_a/k_c > h_c/h_a = i_c t_c / i_a t_a. \quad (9.35)$$

Подстановка этих выражений в формулы для вторичного распределения тока в катодный и анодный периоды приводит вместе с (9.26) к условию

$$1 < i_c t_c / i_a t_a < \frac{1 + k\beta_a/\rho}{1 + k\beta_c/\rho}. \quad (9.36)$$

Следовательно, бóльшая поляризуемость в катодный период, чем в анодный, или $W_c > W_a$ (W — число Вагнера), является условием, при котором РТ может обеспечить более равномерное распределение тока [5]. Качественно это объясняется тем, что более толстые участки осадка растворяются в анодный период значительно быстрее, чем тонкие. Например, вдвое более толстый участок (полученный в катодный период) растворяется быстрее не в два, а в три раза за счет большей неравномерности распределения тока в анодный период, чем в катодный. Поэтому после частичного растворения равномерность распределения металла оказывается выше, чем в случае постоянного тока. Более того, в случае очень коротких и высоких анодных импульсов можно достичь практически первичного распределения тока (ПРТ) в период растворения осадка и в результате даже получить более толстый осадок в углублении, чем на плоской поверхности. Этим пользуются при нанесении покрытий в глухих отверстиях.

Этот результат распространяется как на микро-, так и на макрорассеивающую способность. Условие (9.36) ничего не говорит об абсолютных длительностях t_c и t_a , которые приходится выбирать на основании практических соображений. Так, при $t < 0,01$ с увеличивается доля тока на перезарядку ДС; с другой стороны, при $t > 10$ с может ускориться образование дендритов во время катодного импульса.

Реверсивный или импульсный ток могут оказаться эффективными для подавления нежелательного роста дендритов. Если толщина

диффузионного слоя составляет δ и имеется выступ высотой $\varepsilon < \delta$, то, согласно (8.41), рост этого выступа (пика) в диффузионном режиме описывается уравнением

$$\ln(\varepsilon/\varepsilon_0) = [Dc_0V_{at}/(d_m\delta^2)]t. \quad (9.37)$$

В случае пульсирующего тока фактическая длительность процесса сокращается (при той же средней скорости осаждения) в отношении t_c/T , так как во время паузы ε не изменяется. Поэтому вместо (9.37) получается

$$\ln(\varepsilon/\varepsilon_0) = [Dc_0V_{at}t_c/(Td_m\delta^2)]t. \quad (9.38)$$

Это выражение показывает, что наиболее быстро выступ растёт при постоянном токе, т. е. при $t_c/T = 1$. В этом заключается причина того, что при осаждении импульсным током удастся ускорить электроосаждение. В случае постоянного тока образование дендритов резко усиливается при $i > 0,5i_{lim}$ из-за прогрессирующего роста случайно образованных выступов. Однако в импульсных режимах этот процесс подавляется, и поэтому оказывается возможным повысить среднюю рабочую плотность тока. Ещё одна причина такой возможности состоит в повышении кристаллизационного перенапряжения (из-за высоких пересыщений по адатомам), что приводит к ускорению нуклеации и, следовательно, к образованию более мелкокристаллических осадков.

Величина выхода по току в импульсных режимах изменяется по сравнению с постоянным током и, как правило, снижается вследствие диффузионных ограничений во время катодного импульса. При этом, однако, могут играть роль и другие факторы. Например, могут ускориться побочные процессы (такие, как неполное восстановление), а в результате адсорбции ПАВ как основные, так и побочные процессы ингибируются в разной степени.

Нередко в импульсных режимах формируются более чистые и менее дефектные покрытия. Это отчасти связано с повышенными плотностями тока, при которых развивается значительное кристаллизационное давление, в результате чего адсорбированные примеси оттесняются фронтом растущего кристалла, особенно в латеральном направлении.

Степень совершенства кристаллической решетки является сложной функцией чистоты осадка и условий осаждения. С одной стороны, повышенное перенапряжение катодного импульса уменьшает размер зерен вследствие ускорения нуклеации, и при этом возрастает доля дефектного материала межзеренных границ, увеличивается плотность дислокаций, возникают когерентные и некогерентные двойники, а также точечные дефекты. С другой стороны, вследствие более высокой чистоты металла не тормозятся диффузионные релаксационные процессы упорядочения, и первоначально возникшие дефекты быстро исчезают еще в процессе электроосаждения, в частности во время пауз

тока. Итак, действие указанных противоположных тенденций затрудняет предсказание характера влияния нестационарных электрических режимов на структуру и свойства осажденных металлов.

9.8. ЛИНЕЙНАЯ РАЗВЕРТКА ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА; ОПТИМАЛЬНАЯ СКОРОСТЬ СЪЕМКИ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

Одним из важнейших методов сбора информации о кинетике и механизме процессов электроосаждения является получение зависимостей плотности тока i от потенциала E , т. е. поляризационных кривых. Кривую, отвечающую стационарным режимам, получают съемкой точки за точкой. Запись такой же кривой при развертке потенциала приводит к получению неравновесной кривой, поскольку прикатодная концентрация не успевает следовать за электрическим сигналом; однако при достаточно медленной развертке получаются квазиравновесные кривые. В то же время для сокращения длительности эксперимента желательна достаточно высокая скорость съемки. Таким образом, интересно установить оптимальную скорость развертки тока или потенциала.

Относительно простым случаем является линейная развертка тока. Решение уравнения диффузии в этом случае нужно получить при следующих граничных условиях:

$$\begin{aligned}c(x, 0) &= c_0, \\ \partial c / \partial x(0, t) &= c_0 t / (\delta T), \\ c(\delta, t) &= c_0.\end{aligned}\tag{9.39}$$

Первое и третье условия очевидны. Второе условие означает, что ток возрастает по линейному закону, приводя к линейному росту градиента потенциала у электрода (T — это полное время развертки). Данное условие показывает, что за время T устанавливается предельный диффузионный ток.

Приближенное решение уравнения (9.2) в этих условиях имеет вид

$$c(0, t) \approx c_0 [1 - t/T + K\delta^2/(3DT)],\tag{9.40}$$

где K всегда меньше единицы. При медленном возрастании тока выражение (9.40) соответствует линейному возрастанию градиента концентрации, т. е. квазистационарным условиям, но при достаточно высокой скорости развертки третье слагаемое в (9.40) становится существенным, и условия стационарности не достигаются.

Чтобы найти максимальную скорость развертки, которая еще соответствует квазистационарным условиям, нужно положить, что третье слагаемое меньше 0,01, откуда следует

$$T > 33\delta^2/D.\tag{9.41}$$

При большей длительности съёмки данные можно считать стационарными.

Полагая $\delta \approx 10^{-2}$ см (это соответствует умеренному перемешиванию) и $D \approx 10^{-5}$ см²/с, получается $T > 10$ с. Обычный интервал потенциалов подобной съёмки имеет порядок 0,1В, в таком случае допустимая скорость развертки составляет 10 мВ/с; это близко к обычно применяемым скоростям. В случае большей толщины диффузионного слоя (например, 0,1 мм и более) скорость развертки должна быть много меньшей.

Задача определения наиболее медленной допустимой скорости развертки является более сложной. Простейшее условие может состоять, например, в том, что толщина осадка, полученного во время развертки, не должна превышать 1 мкм, поскольку осадки такой толщины редко имеют высокую шероховатость, если начальная поверхность была гладкой. Тогда средняя плотность тока i_{av} при его линейной развертке от нуля до предельной величины составляет половину i_{lim} :

$$i_{av} = DnFc_0/(2\delta). \quad (9.42)$$

Это соотношение, согласно закону Фарадея, непосредственно дает длительность T эксперимента, соответствующего достигнутой толщине $h = 0,001$ см:

$$T < 2h\delta/(Dc_0V_m), \quad (9.43)$$

где V_m — молярный объем металла, т. е. около 10 см³/моль. Следовательно,

$$T < 2 \cdot 10^{-4} \delta / (Dc_0), \quad (9.44)$$

если линейный размер выразить в см, а время в секундах.

Сочетая оба условия, получаем

$$33\delta^2/D < T < 2 \cdot 10^{-4} \delta / (Dc_0). \quad (9.45)$$

Если измерения выполняются на ВДЭ, то значения δ и, следовательно, T можно легко найти. Единственное условие, необходимое, чтобы условие (9.45) не было противоречивым, состоит в том, что $\delta c_0 < 6 \cdot 10^{-6}$ моль/(с · см). В редких случаях, когда это не соблюдается, всю кривую можно разбить на несколько участков, и для каждого из них производить съёмку на новом электроде.

Если между двумя электродами находится очень тонкий слой раствора толщиной l (обычно менее 0,1 мм), то анализ поведения систем часто упрощается. Другое преимущество таких систем (тонкослойных ячеек) состоит в очень малом количестве используемого электролита.

Переходное время для тонкослойных ячеек равно

$$t_t = nFlc/I, \quad (9.46)$$

а максимальное значение тока при линейной развертке потенциала со скоростью v (В/с) наблюдается в момент времени

$$t_{peak} = n^2 F^2 l c v / (4RT). \quad (9.47)$$

Для упрощения таких измерений можно уменьшать не только межэлектродное расстояние, но и размер рабочего электрода. Если этот размер имеет тот же порядок, что и толщина диффузионного слоя, то в этой области режим естественной конвекции устанавливается очень быстро, — за время (после включения) $r^2/(\pi D)$, что при $r=0,01$ см составляет около 1 с. Такие электроды называют микроэлектродами. Наряду с быстрым установлением режима, они отличаются еще и равномерным распределением тока по поверхности, с очень слабым краевым эффектом. Наконец, при измерениях потенциала на микроэлектродах нет необходимости помещать капилляр Луггина в непосредственной близости от поверхности; его можно поместить на произвольном расстоянии от электрода, так как омическое падение напряжения зависит в этом случае только от тока I , радиуса электрода r и проводимости раствора σ . Поэтому при избытке фонового электролита в случае сферического микроэлектрода радиуса r имеем

$$\Delta U_{\text{Ом}} = I / (4\pi r \sigma). \quad (9.48)$$

В случае дискового электрода радиуса r на непроводящей плоскости получаем

$$\Delta U_{\text{Ом}} = I / (4r\sigma). \quad (9.49)$$

Предельный диффузионный ток на микроэлектрод равен

$$i_d = nFcD/r. \quad (9.50)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. — М.: Химия, 1967. — С. 177.
2. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications. Ed. by E. Barsoukov and J. R. Macdonald. — J. Wiley & Sons, 2005.
3. Ibl N. *Surface Technology* **10**, 2, 81 (1980).
4. Попов К. Т. et al. *Surface Technology* **16**, 209 (1982).
5. Кошев А. Н., Бек Р. Ю., Липатова Т. В. *Известия Сибирского Отделения АН СССР. Сер. хим.* № 7, 126 (1982).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

10.1. ВВЕДЕНИЕ

Теория совместного осаждения двух или нескольких металлов в процессе электрокристаллизации является предметом особого интереса в связи с тем, что в технике имеется тенденция к вытеснению индивидуальных металлов их сплавами, имеющими более широкий спектр свойств; это распространяется и на гальванотехнику. Кроме того, даже при осаждении индивидуальных металлов последние содержат соосажденные металлические примеси, поэтому проблема чистоты осадков при кристаллизации тоже отчасти связана со сплавовобразованием.

Электроосаждение сплавов является в техническом отношении более сложным процессом по сравнению с осаждением индивидуальных металлов, так как требует более жесткого контроля состава электролита и условий осаждения, управления этими параметрами, а также создает дополнительные проблемы, связанные с работой анодов. Разработка нового процесса осаждения сплава также является более сложной научно-технической задачей.

10.2. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ

Области применения гальванопокрытий сплавами чрезвычайно многообразны. В настоящее время в технике наиболее широко используются следующие типы сплавов (классификация по областям применения).

1. Защитно-декоративные. К ним относятся, в частности: Ni–Zn, Ni–Au, Ni–Cd, Ni–Sn, Au–Cu, Au–Ag, Cu–Sn.
2. Коррозионно-защитные: Zn–Cd, Zn–Sn, Cd–Sn, Cr–Ni, Cr–Re.
3. Покрытия под пайку: Sn–Pb, Sn–Bi, Sn–Sb, Sn–Ni, сплавы на основе In и Bi.
4. Магнитные сплавы: Ni–Co, Ni–Fe, Ni–Fe–Co, Co–W, Co–Pt, Fe–Pt.
5. Жаропрочные сплавы: Cr–Mn, Cr–W, Cr–Mo, W–Fe.
6. Покрытия, заменяющие чистые благородные металлы (в электронике и ювелирном деле): Pd–Ni, Au–Ni, Au–Co.

7. Антифрикционные сплавы: Pb–Ag, In–Pb, Pb–Cu, Ag–Sn.
8. Адгезионные покрытия (обеспечивающие сцепление металлов с неметаллическими материалами, в частности, резиной): Cu–Zn.
9. Электроконтактные покрытия: Ag–Sb, Ag–Pd, Au–Pd, Pd–Ni, Au–Ni, Au–Sb, Pd–In, Rh–In.

Список этот далеко не полон и, по всей вероятности, будет расширяться как в целом (будут появляться новые области применения), так и по номенклатуре (новые сплавы).

Электрохимические сплавы нередко имеют в несколько раз более высокие характеристики по сравнению с чистыми компонентами и даже с металлургическими сплавами; в особенности это относится к износостойкости, твердости, коррозионной стойкости.

В настоящее время известны сотни сплавов, полученных электрохимическими методами. Наиболее распространены сплавы на основе металлов группы железа, первой группы и благородных металлов.

10.3. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА

10.3.1. Построение поляризационных кривых

Электроосаждение сплавов представляет собой один из частных случаев протекания параллельных электрохимических процессов, причем при сплавообразовании они не всегда являются независимыми. Во многих случаях наблюдается взаимное влияние происходящих процессов, хотя в целом их природа и кинетика изменяются, как правило, не существенно по сравнению с индивидуальным осаждением.

Образование сплавов при совместном разряде ионов имеет ряд особенностей, связанных: 1) с термодинамикой этого процесса; 2) с взаимным влиянием выделяющихся металлов на кинетику параллельных реакций электровосстановления, т. е. с изменениями величин констант скорости электрохимических реакций; 3) с поверхностно-адсорбционными факторами, такими как изменение заряда поверхности по величине или даже по знаку, образование на поверхности каких-либо пленок или слоев, изменения величин адсорбции (в частности, водорода и адатомов металлов), связанные с изменениями заряда и состава поверхности; 4) с возникновением метастабильных фаз. Имеются и другие специфические черты сплавообразования при электроосаждении.

При исследовании электроосаждения сплавов наиболее распространенным экспериментальным методом является выделение парциальных поляризационных кривых для каждого компонента, основанное на анализе химического состава осадков, полученных при различных потенциалах и плотностях тока.

Для этого поступают так: сначала получают индивидуальные зависимости скорости разряда (плотности тока) от электродного потенциала для отдельных компонентов (в отсутствие других разряжающихся ионов), затем аналогичную зависимость для одновременного разряда двух или нескольких ионов с получением сплава. Далее по данным химического анализа сплавов, полученным при различных потенциалах, вычисляют токи восстановления каждого из соосаждаемых металлов при соответствующих потенциалах и строят парциальные зависимости плотности тока от потенциала для каждого компонента при совместном выделении. Рассчитанные таким образом парциальные кривые сравнивают с индивидуальными кривыми и анализируют возможные причины изменения кинетики выделения компонентов в условиях совместного разряда.

На рис. 10.1 изображена типичная зависимость $i_{ab}(E)$ для электрохимического выделения сплава двух металлов А и В (i_{ab} — плотность тока выделения сплава, E — потенциал). Предполагается, что параллельных процессов выделения водорода и т. д. не происходит (либо ток i_{ab} уже исправлен с учетом этих процессов, например, на основании измерений объема выделившегося водорода).

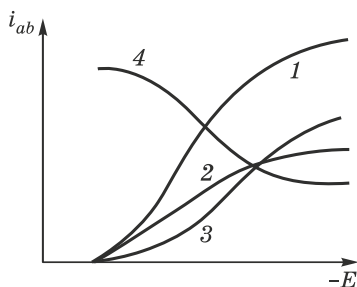


Рис. 10.1. Суммарная поляризационная кривая осаждения сплава (1); парциальная кривая компонента А (2); парциальная кривая компонента В (3); зависимость атомной доли компонента А от потенциала (4)

На том же рисунке показана зависимость состава осадка от потенциала осаждения (атомная доля N_a компонента А). По этим данным можно на основании закона Фарадея построить парциальные зависимости $i_j(E)$ для каждого компонента: для этого достаточно при каждом значении потенциала E найти величины

$$i_a = i_{ab} n_a N_a / [n_a N_a + n_b (1 - N_a)], \quad i_b = i_{ab} - i_a, \quad (10.1)$$

где n — общее число перенесенных электронов в расчете на один атом металла А или В. В общем виде для многокомпонентного сплава имеем

$$i_j = i_{ab} n_j N_j / \sum n_j N_j, \quad (10.2)$$

где индекс j соответствует j -му металлу, а i_j — это парциальный ток выделения этого металла.

Величина $i_j/i_{ab\dots n}$ представляет собой выход по току j -го компонента, т. е. долю общего тока, приходящуюся на его выделение.

Построенные таким образом парциальные зависимости для компонентов А и В также показаны на рис. 10.1.

Такие же расчеты можно выполнить и по данным о составе осадков в массовых долях N_m . В этом случае целесообразно определить *условный электрохимический эквивалент сплава*: $K_{ab} = K_a K_b / (K_a N_{mb} + K_b N_{ma})$, где K_j — электрохимические эквиваленты компонентов, и по этому эквиваленту, количеству электричества $Q = it$ и массе осадка сплава m_c найти выход сплава по току $(BT)_{ab}$:

$$(BT)_{ab} = m_{ab} F / (Q K_{ab}) = i_{ab} / i, \quad (10.3)$$

где i — суммарная плотность тока.

Затем величину парциальной плотности тока компонента А находят как

$$i_a = K_{ab} (BT)_{ab} i N_a / K_a. \quad (10.4)$$

Разумеется, результат оказывается тем же.

Обратная по отношению к рассмотренной задача нахождения суммарной плотности тока по парциальным тривиальна, поскольку $i_{ab} = \sum_j i_j$ при условии, что все процессы происходят равномерно на всей поверхности (т. е. ни один из них не локализован на отдельных участках). Случай локализации рассмотрен для обеих задач (прямой и обратной) в п. 10.8.

10.3.2. Деполяризация и сверхполяризация

Взаимное влияние процессов выражается в том, что парциальные кривые почти всегда отличаются от соответствующих кривых, полученных при индивидуальном выделении каждого из компонентов из раствора того же состава (но не содержащего ионов других компонентов). При подобных исследованиях обычно оставляют постоянной ионную силу раствора, вводя дополнительно вместо отсутствующих компонентов неразряжающиеся ионы; тогда термодинамическая активность ионов в растворе остается постоянной. Если парциальная кривая смещена в отрицательную сторону по сравнению с индивидуальной, то говорят о сверхполяризации при выделении этого компонента в сплав, в противном случае — о деполяризации.

В качестве примера на рис. 10.2 показаны парциальные и индивидуальные кривые для металлов А и В: для первого из них наблюдается сверхполяризация, для второго — деполяризация; это довольно распространенный случай и наблюдается, например, при осаждении сплавов Zn–Ni, Cd–Cu, Tl–Pb. Вообще говоря, чаще всего встречается случай, когда при совместном разряде наблюдается торможение процесса выделения более положительного металла (по величине стандартного потенциала) А и ускорение выделения

более отрицательного металла В (в данной главе символом А везде будет обозначаться более положительный металл, символом В более отрицательный).

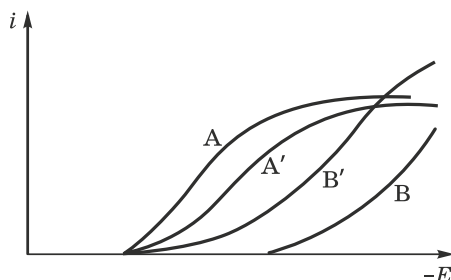


Рис. 10.2. Суперполяризация по компоненту А и деполяризация по компоненту В; А и В — кривые индивидуального выделения, А' и В' — парциальные кривые для сплава

Однако в различных условиях могут иметь место все четыре мыслимых варианта. Это зависит от многих причин, из которых мы в первую очередь рассмотрим термодинамические факторы, которые влияют на величину равновесных потенциалов компонентов.

Рассмотрим энергии межатомного взаимодействия U_{AA} , U_{BB} , U_{AB} для связей А—А, В—В и А—В. В этих терминах сплавы можно подразделить на два типа. Для первого типа энергия связи однородных атомов выше, чем разнородных, т. е. $U_{AA} + U_{BB} > 2U_{AB}$. При сплавообразовании в этом случае характерна кристаллизация самостоятельных относительно чистых компонентов А и В (системы эвтектического типа). Сюда относятся в основном сплавы на основе легкоплавких металлов, например Sn—Pb, Sn—Bi, Sn—In.

Для второго типа сплавов энергия связи разнородных атомов выше, чем однородных: $U_{AA} + U_{BB} < 2U_{AB}$. В этом случае образование сплава сопровождается выделением энергии смешения, и в результате образуются твердые растворы и интерметаллиды. Сюда относятся сплавы на основе меди, никеля, кобальта, цинка и железа.

При образовании твердых растворов и интерметаллидов наблюдается изменение активности компонентов и, соответственно, изменение их химических потенциалов и равновесных потенциалов $(E_{eq})_i$ совместно осаждающихся металлов. Для расчета смещений $(E_{eq})_i$ можно воспользоваться имеющимися литературными данными, пересчитав интегральные энтальпии (или энергии Гиббса) при смешении компонентов на относительные парциальные молярные свободные энергии Гиббса ΔG_i , т. е. перейдя к химическим потенциалам компонентов.

Отсюда находят смещения потенциалов $\Delta(E_{eq})_i = \Delta G_i / (zF)$. Подробнее этот вопрос рассмотрен ниже.

10.4. УСЛОВИЯ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ

Ширина интервала потенциалов, в котором с достаточно высокой скоростью происходит выделение компактного осадка любого индивидуального металла, независимо от типа электролита и других условий осаждения, обычно не превосходит 0,2–0,3 В; в случае более благородных металлов (Cu, Ag) или некоторых комплексных ионов ширина этого окна может увеличиваться. Чтобы два металла могли одновременно выделяться с соизмеримыми скоростями, необходимо, чтобы интервалы потенциалов для этих металлов перекрывались. В то же время равновесные потенциалы различных ионно-металлических электродов, как и области потенциалов выделения соответствующих металлов, могут различаться на вольт и более. Лишь немногие пары металлов имеют в растворах простых солей близкие потенциалы.

Отсюда следует, что для осаждения сплава из компонентов, сильно различающихся по потенциалам выделения, нужно сблизить эти области. Обычно смещают в отрицательном направлении область выделения более положительного из двух металлов (А). Для этого используют несколько различных приемов.

1. Выделение компонента А на предельном токе диффузии (рис. 10.3).

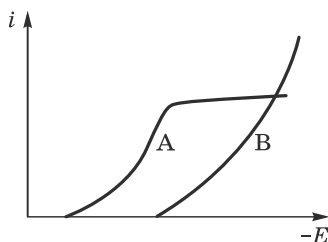


Рис. 10.3. Выделение компонента А на предельном токе: показаны парциальные кривые компонентов

Необходимый для выделения компонента В потенциал достигается путем обеднения прикатодного слоя раствора по ионам компонента А, т. е. за счет концентрационной поляризации и увеличения перенапряжения переноса заряда для А. Хотя, как правило, на предельном токе формируются дендриты и порошки, тем не менее в условиях одновременного выделения В оказывается возможным образование компактного осадка (особенно если раствор содержит поверхностно-активные вещества, ингибирующие нежелательный тип роста).

2. Введение в раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) само по себе может оказаться достаточным для обеспечения образования сплава (рис. 10.4).

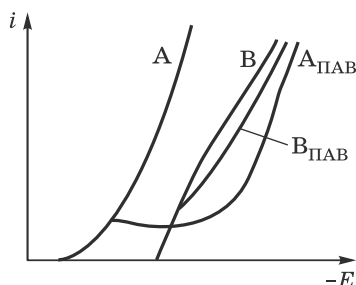


Рис. 10.4. Изменения парциальных кривых для компонентов А и В при введении ПАВ (соответствующие кривые помечены индексом «ПАВ»)

При этом требуется, чтобы ПАВ обладало избирательным ингибирующим действием в отношении А, в меньшей степени оказывая влияние на кинетику выделения В. Эффективные ингибиторы катодного процесса смещают область формирования компактных осадков на сотни мВ, что во многих случаях оказывается достаточным для осаждения сплава.

3. Комплексообразование А (либо и А, и В) с введенными в раствор лигандами (рис. 10.5).

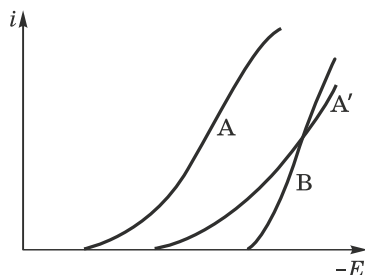


Рис. 10.5. Парциальная кривая компонента А при образовании комплекса принимает вид кривой А

Наиболее широко с этой целью используются цианиды, аммиакаты, дифосфат, триполифосфаты, аминокислоты и другие органические кислоты, трилон Б, глюконаты, цитраты и т. д. Комплексные соединения положительных металлов, как правило, имеют большие константы устойчивости и обеспечивают большую поляризуемость, в результате чего потенциалы выделения компонентов сближаются.

Обобщенный анализ многих материалов, посвященных соосаждению металлов в присутствии лигандов, образующих комплексы с обоими типами ионов [1], показал, что сплавы обычно образуются, если отношение $z_B \lg(\beta_A)/[z_A \lg(\beta_B)]$ превосходит 1,5 (β_A и β_B — константы устойчивости соответствующих комплексов, z_B и z_A — электрические заряды соответствующих акваионов).

4. Применение растворов, концентрированных по В, но разбавленных по А. Результат здесь тот же, что в предыдущих случаях, однако этот прием более ограничен, так как для смещения потенциала всего на 0,1–0,2 В требуется разбавление примерно на два порядка и более.

В незначительной степени могут способствовать образованию сплава повышение температуры, перемешивание, нестационарные электрические режимы и другие факторы.

Сближению потенциалов выделения компонентов в ряде случаев (но не всегда) может способствовать наличие ненулевой энергии их смешения, т. е. чисто термодинамические факторы. Этот важный вопрос специально рассмотрен в п. 10.9.

Особыми случаями являются: дофазовое осаждение (субпотенциальное осаждение, или *upd* — *underpotential metal deposition*) при потенциале положительнее равновесного, аномальное осаждение (когда отрицательный компонент выделяется преимущественно перед положительным) и индуцированное осаждение (образование сплавов с металлами, которые не удается выделить в индивидуальном виде).

Таким образом, с помощью одного из перечисленных приемов или их комбинации происходит образование сплава при некотором фиксированном потенциале E , который можно выразить через параметры осаждения обоих компонентов:

$$E = E_0(A) + [RT/(n_a F)] \ln a_a + \eta_a = E_0(B) + [RT/(n_b F)] \ln a_b + \eta_b. \quad (10.5)$$

Здесь a_a и a_b — фактические активности электроактивных ионов у электрода, $E_0(A)$ и $E_0(B)$ — стандартные потенциалы соответствующих ионно-металлических электродов, η_a и η_b — суммарные перенапряжения параллельных процессов. Именно в таком виде обычно записывают основное условие совместного разряда ионов.

Соотношение (10.5) следует воспринимать скорее символически, чем в качестве руководства для расчетов. Дело в том, что, во-первых, величина E_0 в случае сплава меняется, так как активность данного компонента в сплаве не равна единице (как это имеет место в чистом металле). Величина изменения E_0 зависит от состава сплава, т. е. от неизвестного нам априори соотношения парциальных токов при потенциале E .

Во-вторых, может создаться впечатление, что величина a_j лишь в малой степени может влиять на потенциал, так как входит только в нернстовское (логарифмическое) слагаемое. Но в действительности

перенапряжение η_j (как концентрационное, так и переноса заряда) также непосредственно зависит от a_j .

Наконец, не расшифровав величины η_j , невозможно судить о реальной роли таких важнейших факторов, как комплексообразование, ингибирующее действие ПАВ и влияние основы.

Поэтому каждый конкретный случай осаждения сплава требует индивидуального анализа кинетики разряда каждого компонента с учетом всех особенностей структуры и состава поверхности катода, строения двойного слоя (включая знак заряда поверхности), а также состава и концентрации раствора (включая ингибиторы), энергии и энтропии сплавообразования.

Так, например, вольфрам и молибден в индивидуальном виде не выделяются на катоде из водных растворов: в отсутствие металла-катализатора комплексные ионы вольфрама и молибдена восстанавливаются только до ионов промежуточной валентности. Однако вместе с ионами металлов группы железа они при катодном восстановлении образуют сплав, например, Ni–Mo. Никель или другой металл-катализатор может выделяться независимо от сплава, а W или Mo — скорее всего вместе с никелем через образование их промежуточного соединения, адсорбированного на поверхности катода. Кинетика такого соосаждения, нередко называемого индуцированным, видимо, определяется в первую очередь скоростью выделения металлов-катализаторов, и поэтому соотношение компонентов в сплаве в определенном интервале потенциалов сравнительно мало изменяется даже при изменении соотношения концентраций ионов в растворе и плотности тока. Не исключено, что никель оказывает каталитическое влияние и на одновременное с ним выделение железа.

Ускорение процессов восстановления ионов металлов может наблюдаться также в результате изменения строения комплексов в растворе при введении ионов второго металла. Например, при добавлении ионов цинка к оксалатно-пирофосфатному раствору меднения выделение меди резко ускоряется из-за того, что присутствие ионов цинка приводит к изменению состава и снижению заряда комплекса, что в итоге приводит к возрастанию скорости катодного процесса.

Наряду с индуцированным, как особый случай выделяют так называемое аномальное осаждение, т. е. преимущественное выделение более отрицательного компонента. Это явление чаще всего связано не с термодинамическими факторами, а с адсорбцией различных промежуточных соединений, которые могут блокировать протекание одних процессов и ускорять другие. Например, если стадией, предшествующей катодному восстановлению железа, является адсорбция Fe-содержащих интермедиатов, то они будут блокировать часть поверхности, замедляя выделение другого компонента.

10.5. ТИПЫ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ

В данном разделе общим термином «структура» обозначается как морфология поверхности, от которой зависит кинетика осаждения каждого компонента, так и кристаллическая структура, в свою очередь, зависящая от термодинамических и кинетических условий процесса осаждения.

Сплавы могут быть однофазными или многофазными, т. е. состоять из одной или нескольких твердых фаз (жидкие сплавы, в частности, амальгамы, мы не рассматриваем). Под фазой понимают однородную (гомогенную) часть системы; разными фазами являются материалы с разным химическим составом и/или с разными кристаллическими решетками. Например, кубический кобальт и гексагональный кобальт — это две разные фазы одинакового состава. Следует отметить, что между такими фазами возможен фазовый переход как в процессе осаждения, так и после его окончания.

Различают несколько основных типов сплавов.

1. Сплавы типа твердых растворов (замещения или внедрения). В растворах типа замещения часть атомов металла-растворителя в кристаллической решетке заменена атомами растворенного компонента; в растворах внедрения растворенные атомы занимают места между узлами решетки. Таким образом, эти сплавы имеют кристаллическую решетку, близкую к решетке одного из компонентов (растворителя); точнее, тип решетки тот же, но межплоскостные расстояния d изменены.

По изменению d можно судить о содержании (доле) N растворенного компонента: обычно соблюдается линейная зависимость между d и N (закон Вегарда). Этот закон в его первоначальном смысле заключается в том, что $\Delta d = N(d_a - d_b)$, где d_a и d_b суть периоды решеток компонентов, Δd — изменение периода решетки при образовании твердого раствора, а N — мольная доля растворенного компонента (рис. 10.6). В этой форме закон соблюдается редко: чаще влияние растворенного компонента и соответствующее изменение периода решетки оказывается более значительным. Однако линейная зависимость от N или от процентного содержания C_b растворенного компонента

$$(\Delta d/d)_a = kC_b \quad (10.6)$$

нередко соблюдается в пределах растворимости довольно хорошо. В случае гексагональной решетки при образовании растворов изменяется также величина отношения длин осей a/c , отклоняясь от идеальной величины 1,633.

Образование твердых растворов при электроосаждении сплавов особенно характерно. Сплавы, полученные металлургическим путем, т. е. термическим сплавлением, также часто образуют твердые растворы,

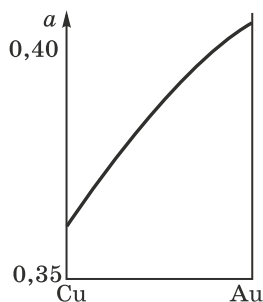


Рис. 10.6. Закон Вегарда (для случая сплава золото–медь): показано, как меняется период a кристаллической решетки сплава при изменении его состава от чистой меди до чистого золота

но обычно растворимость одного компонента в другом при комнатной температуре довольно низка (порядка 1% и менее) и становится существенной только при сильном нагреве. Высокая растворимость наблюдается — хотя и не всегда — в тех случаях, когда компоненты имеют однотипные решетки, периоды которых различаются не более чем на 15%. Некоторые системы образуют непрерывный ряд твердых растворов в широком диапазоне концентраций.

При электроосаждении из водных растворов растворимость оказывается много выше; часто возникают метастабильные пересыщенные твердые растворы с концентрацией растворенного компонента 10% и более. Такие сплавы обычно состоят из очень мелких кристаллов и могут распадаться при нагреве. В образовании пересыщенных твердых растворов легкоплавких металлов (свинца, висмута) на основе таких электроположительных металлов, как золото, медь, серебро, значительную роль играют электрокаталитические свойства последних. Возникновение твердых растворов в данном случае связано со специфической адсорбцией, и поэтому включение отрицательных металлов в сплав может наблюдаться в области потенциалов положительнее их собственного равновесного потенциала.

2. Сплавы типа интерметаллического соединения (интерметаллиды). Такие сплавы имеют кристаллическую решетку, отличную от решеток индивидуальных компонентов. Это легко обнаруживается с помощью рентгеновской дифракции. Множество интерметаллических соединений, каждое из которых имеет определенную химическую формулу типа A_xB_y , изучены, их рентгеноструктурные характеристики (межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий) табулированы, и поэтому идентификация такого соединения в случае его образования при электрокристаллизации не представляет сложности. Эти сплавы являются однофазными, т. е. состоят из однотипных кристаллов (зерен). Их свойства могут сильно отличаться от свойств индивидуальных компонентов.

Состав интерметаллических фаз обычно несколько отличается от стехиометрического. Истинные интерметаллиды очень близки к обычным химическим соединениям с упорядоченной структурой, они обладают очень узкой областью гомогенности, допуская лишь малые отклонения от стехиометрии. Область стабильности интерметаллидов зависит от изменения их энергии с составом, что в свою очередь связано со свойствами индивидуальных компонентов в твердом состоянии.

Более общим случаем являются так называемые промежуточные фазы, упорядоченные только в области невысоких температур. Эти фазы представляют собой так называемые электронные соединения. Такого рода соединения возникают, когда отношение числа валентных электронов к числу атомов (e/a) близко к 1,5 (правило Юм-Розери). Более точно: при $e/a = 3/2$ образуется β -фаза с объемно центрированной кубической (ОЦК) решеткой, при $e/a = 21/13$ — γ -фаза со сложной кубической решеткой, при $e/a = 7/4$ — ε -фаза с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой. Интересно отметить, что ε -фазы отличаются аномально низким перенапряжением (на них) водорода, поэтому в области их выделения падает выход сплава по току.

Все эти соединения имеют довольно широкие области гомогенности, т. е. они являются соединениями переменного состава (бертоллидами). Можно считать их твердыми растворами на основе интерметаллида (растворами того компонента, который находится в избытке по сравнению со стехиометрическим составом). Область гомогенности металлургических интерметаллидов соответствует интервалу e/a от 1,3 до 1,9. При электрокристаллизации могут возникать неравновесные (метастабильные) интерметаллиды в более широком диапазоне составов.

Упомянутые выше электрокаталитические явления проявляются не только при выделении твердых растворов, но и при образовании аморфных интерметаллидов на основе металлов группы железа, таких как Ni_3Mo , Co_3W , сплавов с бором и фосфором.

3. Сплавы типа механической смеси. Эти сплавы напоминают металлургические сплавы эвтектического типа и состоят из мелких беспорядочно перемешанных кристаллов (блоков) двух фаз. Кристаллы, как правило, можно характеризовать по форме (равноосные, вытянутые, пластинчатые) и по размеру (средний поперечный размер и дисперсия, или функция распределения по размерам). Кристаллы каждой фазы могут иметь свою форму и распределение по размерам. Иногда, например, вторая фаза может образовывать мелкие кристаллы, локализованные по границам более крупных кристаллов первой фазы.

Под сплавами типа механической смеси обычно подразумевают двухфазные системы из чистых компонентов, т. е. каждый кристаллик представляет собой чистый металл А или В, имеющий соответствующую кристаллическую решетку. Очень часто одна из фаз фактически

является твердым раствором (обычно более отрицательного в более положительном). Границы зерен являются в некотором смысле третьим компонентом сплава: от их строения и относительной доли пограничных атомов в общем объеме существенно зависят свойства осадка.

4. Предельным случаем твердых растворов являются сплавы аморфного типа, которые формируются при высоких перенапряжениях и характеризуются наличием ближнего порядка при отсутствии дальнего, т. е. их атомная конфигурация близка к мгновенно замороженной жидкости.

Их структуру, в отличие от сплавов типов 1–3, нельзя характеризовать по форме и размерам зерен, так как вследствие отсутствия дальнего порядка и высокой дисперсности материала границы зерен не удастся строго определить и выделить. Отсутствие дальнего порядка в значительной степени определяет и их свойства: например, аморфные сплавы часто являются очень твердыми из-за отсутствия дислокаций, имеют высокую коррозионную стойкость вследствие отсутствия границ зерен, и т. д. Аморфные сплавы образуются при соосаждении фосфора и других неметаллических компонентов (в том числе водорода), которые за счет разницы в атомных размерах действуют как аморфизующие добавки. Их роль, возможно, состоит и в ингибировании отдельной кристаллизации основного компонента сплава и в резком замедлении диффузионных процессов, которые могли бы привести к упорядочению. Как правило, аморфные фазы возникают при достижении достаточно высокого перенапряжения.

Переходным (промежуточным) случаем между кристаллическими и аморфными сплавами являются сплавы нанокристаллические. В этом случае зерна формируются, но их малый размер, обычно менее 100 нм, затрудняет их идентификацию, отдельную от аморфных сплавов. В них значительная доля атомов локализована на границах зерен, и характеристики этих границ в значительной степени определяют и свойства всего сплава.

Наряду с этими основными типами могут формироваться и сплавы смешанного характера, они могут одновременно содержать несколько фаз, например твердый раствор на основе одного из компонентов плюс интерметаллическая фаза, различные интерметаллиды или твердые растворы, и т. д. Такие сплавы называют многофазными и иногда относят к механическим смесям.

Электроосажденные сплавы вообще имеют мелкозернистую структуру; во многих случаях размер зерен составляет доли микрона, а иногда нанометры. В таких случаях говорят о нанокристаллических (нанокластерных) осадках, а если при рентгеноструктурном анализе вместо четких дифракционных пиков наблюдается «гало», то говорят о рентгеноаморфных осадках. Наряду с рентгеновским методом для изучения структуры сплавов применяют дериватографический (термо-

графический) метод, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопия (РФЭС), нередко в сочетании с методами электрохимическими.

Одним из факторов, определяющих возникновение неравновесных фаз при электроосаждении, может быть повышенная локальная температура в месте разряда; однако роль этого фактора, видимо, ограничена. Фазовое строение в данном случае в большей степени определяется электрохимическими факторами при выделении сплавов, а также явлениями электрокатализа.

10.6. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СПЛАВОВ

Структуры бинарных сплавов подробно исследованы, составлены диаграммы состояния (фазового равновесия) для тысяч систем; доступность этих данных сильно облегчает работу по изучению осаждения сплавов. Фазовые диаграммы составлены следующим образом: при каждой фиксированной температуре обозначаются «фазовые поля», соответствующие термодинамически равновесным состояниям сплава каждого состава, от чистого компонента А до чистого компонента В. Объемные фазовые диаграммы вычислены и определены экспериментально для равновесных систем; однако электролитические сплавы формируются в неравновесных условиях. Поэтому хотя такие диаграммы содержат полезную информацию, на основе которой можно предполагать строение сплавов, они все же не могут точно предсказать, какие фазы действительно образуются. На рис. 10.7 в качестве примера дается сравнение фазовых полей, наблюдаемых при комнатной температуре в системе медь–олово в случае равновесного сплава и электролитического осадка. В обоих случаях имеются области твердых растворов, интерметаллидов и смесей, но границы областей этих фаз не совпадают.

1	α		$\alpha + \delta$		$\delta + \eta$		$\eta + \text{Sn}$	
2	α	$\alpha + \varepsilon$			ε	$\varepsilon + \eta$	η	$\eta + \text{Sn}$
		Cu				Sn		

Рис. 10.7. Фазовые области для сплава медь–олово: 1 — электролитический сплав; 2 — равновесная система при $t = 100^\circ\text{C}$

При повышении температуры границы фазовых полей смещаются, некоторые из них исчезают, возникают новые фазы («высокотемпературные фазы»), которые могут стать стабильными. Начиная с некоторой температуры, появляется область жидкой фазы, которая при дальнейшем нагреве расширяется, распространяясь на все составы сплава. В качестве примера на рис. 10.8 показана диаграмма состояния сплава Ag–Cu.

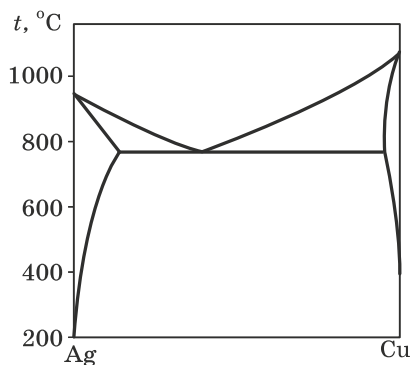


Рис. 10.8. Равновесная фазовая диаграмма для сплава медь–серебро: верхняя область — расплав, нижняя область — твердый сплав, слева и справа — области твердых растворов

Равновесные фазовые диаграммы широко используются в металлургии, они подробно классифицированы (обычно различают шесть основных типов диаграмм). Их строгое рассмотрение выходит за рамки данной книги; фактически в случае электроосаждения сплавов, как правило, достаточно рассмотреть только низкотемпературную часть диаграммы, т. е. набор фазовых полей такого типа, как на рис. 10.7. Более высокотемпературная часть диаграммы представляет интерес только том в случае, если осажденный сплав подвергают термической обработке.

Наблюдаемые структуры некоторых электролитических сплавов хорошо соответствуют равновесным диаграммам (непосредственно после осаждения, либо после старения, но без термообработки). К таким сплавам относятся, в частности, Cu–Zn, Fe–Ni, Ag–Au, Sn–Zn, Co–Ni.

Однако во многих случаях при электрокристаллизации образуются стабильные сплавы, не соответствующие равновесным диаграммам; например, образуются не описанные в литературе интерметаллиды, пересыщенные твердые растворы и высокотемпературные фазы. Кроме того, фазовые поля оказываются смещены по сравнению с равновесной диаграммой (см. рис. 10.7, 1 и 2). Это вызвано главным образом сильной неравновесностью условий формирования покрытий при электроосаждении, а также сильной неомогенностью субстратов и растворов, кроме того, при образовании неравновесных фаз играют роль некоторые особенности процессов нуклеации и роста.

По этой причине электролитические сплавы одного и того же состава, но полученные в различных электрохимических условиях (перенапряжение, присутствие ПАВ, температура, перемешивание и т. д.), могут иметь разное фазовое строение. Они резко различаются по физическим, а также физико-химическим свойствам, коррозионной стойкости в различных средах и эксплуатационным характери-

кам, — таким как твердость и износостойкость. Примером могут служить сплавы системы Zn-Ni , для которой известно не менее пяти различных фаз.

Отдельные зерна сплавов могут иметь различный фазовый состав. При параллельном (совместном) выделении двух или нескольких металлов на катоде образуются фазы как равновесные, т. е. соответствующие диаграммам состояния, так и метастабильные, отсутствующие в равновесных системах. В общем случае области существования фаз (фазовые поля) в электроосажденных сплавах могут существенно отличаться по концентрациям от известных для равновесных систем.

Обычно область α -фазы (твердого раствора электроотрицательного компонента в матрице электроположительного) расширена, и возникают сильно пересыщенные твердые растворы на базе электроположительного металла даже в таких системах, где равновесная растворимость очень мала. В то же время образование твердых растворов на базе электроотрицательного металла наблюдается реже — при высоких катодных потенциалах выделяется смесь фазы твердого раствора (или интерметаллида) и самостоятельной фазы электроотрицательного металла.

10.7. СПЛАВЫ ТИПА МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ (ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА)

К этому типу сплавов относятся, в частности, Sn-Pb , Cd-Zn , Zn-Sn , Ag-Pb , Cu-Pb , Au-Cu . Это часто сплавы друг с другом легкоплавких металлов, а также некоторые сплавы на основе никеля, меди и цинка. Образуются они в тех случаях, когда имеются условия для раздельной нуклеации обоих металлов, поскольку каждый кристаллик (зерно) возникает из одного или нескольких зародышей. В системах эвтектического типа энергия смешения равна нулю, следовательно, смещение равновесного потенциала электроотрицательного металла в положительную сторону может быть связано только с изменением конфигурационной энтропии. Поэтому с этой точки зрения осаждение электроотрицательного металла в заметных количествах может иметь место только при потенциалах отрицательнее его равновесного значения.

Некоторые из этих сплавов соответствуют равновесным диаграммам, но иногда механические смеси образуются и в тех системах, для которых равновесным является твердый раствор.

При электроосаждении таких сплавов поверхность основы в любой момент времени состоит из участков двух типов, причем металл А выделяется на своей поверхности, а металл В — на своей. Фактически, конечно, имеют место процессы выделения на инородных поверхностях, когда после образования зародыша формируется начальный слой (монослой или пачка монослоев) металла А на поверхности металла В, и наоборот. Это является условием образования поликристаллической

структуры, так как в противном случае осадки данного типа представляли бы собой ансамбли сросшихся столбчатых монокристаллов.

Однако, если размеры зерен не слишком малы, то большая часть материала каждого зерна (т. е. весь объем за исключением части границ) формируется в условиях осаждения на собственной основе. Поэтому не будет большой ошибкой считать, что каждый металл, как мы и предположили, осаждается на своей основе. В этом случае основной фактор, который необходимо учесть, это то, что каждый процесс идет не на всей поверхности, а на ее доле, равной объемной доле данного металла в сплаве, которая равна

$$S_j = N_j V_j / \sum N_j V_j, \quad (10.7)$$

где V_j — мольный объем j -го компонента.

Следовательно, часть общей плотности тока, обеспеченная разрядом металла А, равна $i_a S_a$, а суммарная плотность тока i при заданном потенциале E в случае бинарного сплава эвтектического типа равна

$$i_{ab} = S_a i_a + S_b i_b. \quad (10.8)$$

Локальные плотности тока выделения каждого из компонентов i_a и i_b , вообще говоря, различны. Но возникает вопрос, насколько эти плотности тока отличаются от соответствующих плотностей тока индивидуального осаждения компонентов при том же потенциале E ; другими словами, изменяется ли кинетика каждого процесса по сравнению с осаждением индивидуального металла.

Ответ на этот вопрос в каждом конкретном случае можно получить путем сравнения парциальных кривых $i_j(E)$ с индивидуальными. Однако необходимо иметь в виду, что разделение кривой на парциальные, которое дает процедура, описанная в п. 10.2, не учитывает долей поверхности S_j ; предполагалось, что каждый процесс идет на всей поверхности. Поэтому в случае механической смеси необходимо домножить вычисленные i_j на величину объемной (или, что примерно то же самое, поверхностной) доли соответствующего компонента. Это приводит вместо (10.4) и (10.2) к следующим формулам:

$$i_a = K_{ab} C E_{ab} (N_a \rho_b + N_b \rho_a) / (K_a \rho_b). \quad (10.9)$$

$$i_a = i_{ab} n_a (N_a V_a + N_b V_b) / [V_a (N_a n_a + N_b n_b)], \quad (10.10)$$

где ρ_j — плотности компонентов, V_j — их атомные объемы.

Необходимо учесть, что даже если кинетика переноса заряда не изменилась, то парциальная кривая может отличаться от индивидуальной просто за счет изменения диффузионно-миграционного режима доставки ионов к поверхности. Фактически для каждого индивидуального процесса электрод работает как частично заблокированный, и это приводит к изменению концентрационного перенапряжения, зависящему от степени блокировки, что опять-таки связано с величиной соотношения площадей зерен А и В. Количественно эта задача, по-видимому, никем не решалась.

Только после учета указанных факторов можно обсуждать другие возможные причины расхождения парциальных и индивидуальных кривых, — такие как роль строения двойного слоя, состава электролита и т. п.

Размеры кристаллов А и В определяются в основном вероятностями (частотами) образования зародышей металла А на поверхности металла В (и наоборот) при рабочем потенциале E . Поэтому, имея информацию о нуклеации А и В в этих условиях, можно предсказать характер структуры сплавов. С другой стороны, по данным о размерах зерен в принципе можно получить сведения о нуклеации. Один из возможных путей решения этой задачи указан в п. 10.9.

10.8. СПЛАВЫ ТИПА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

10.8.1. Субпотенциальное выделение металла и катодное внедрение металла в чужеродную основу

Пусть раствор содержит ионы компонентов А и В. Если потенциал электрода более отрицателен, чем равновесный потенциал компонента А, становится возможным образование зародышей этого компонента и их разрастание; аналогичные процессы для компонента В возможны только при потенциалах отрицательнее его равновесного потенциала в данном растворе (между равновесными потенциалами А и В выделяется только А). Но когда уже идет процесс выделения А, то разряд В становится возможным и без перенапряжения, так как атомы В могут включаться в решетку А, не образуя собственных зародышей.

Равновесный потенциал В, обозначенный как $(E_{eq})_b$, устанавливается при контакте ионов В с металлической фазой В, т. е. этот потенциал соответствует наличию фазы или хотя бы нескольких монослоев В. Но монослой или доля монослоя В на чужеродной подложке может быть в термодинамическом равновесии с раствором и при более положительных потенциалах, чем $(E_{eq})_b$. Это действительно экспериментально наблюдается. В результате атомы В могут включаться в кристаллическую решетку А с образованием твердого раствора (возможно, метастабильного) положительнее равновесного потенциала В.

Образование адсорбированных атомов металла на инородной подложке из более положительного металла (адаомов В на поверхности А) при потенциалах положительнее $(E_{eq})_b$ называется дофазовым, или субпотенциальным выделением металла. Иногда используется термин «недонапряжение», а чаще английский термин *upd* (см. п. 10.4). Образование первого монослоя возможно при потенциалах значительно (на 0,3–0,5 В) положительнее $(E_{eq})_b$.

Это явление обычно изучают при контакте металла А с раствором, содержащим только ионы металла В, т. е. в отсутствие электрохимического восстановления А.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по *upd*. Эти данные получены главным образом методом циклической вольтамперометрии, который заключается в регистрации тока при прямой и обратной развертке тока в области, где образование или растворение адатомов является единственным или основным фарадеевским процессом. На рис. 10.9, например, на анодной ветви кривой регистрируется несколько пиков (по крайней мере два). Первый из них (*a*) относится к равновесному потенциалу и означает растворение фазы металла, а те пики, которые смещены в положительном направлении (*б*), соответствуют растворению (точнее, десорбции) адатомов.

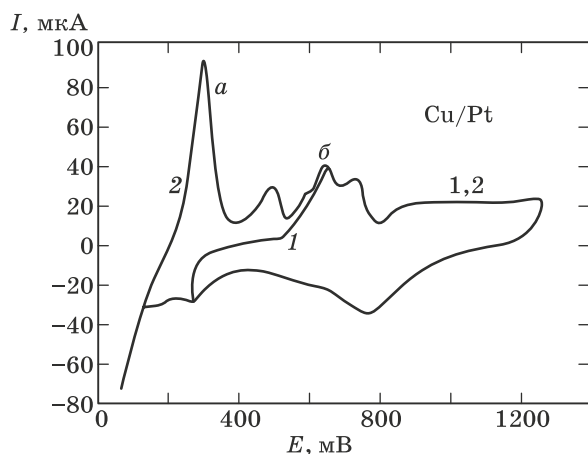


Рис. 10.9. Экспериментально полученные циклические кривые для осаждения–растворения меди в растворе $0,01 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ на поликристаллической платине (А. И. Данилов, Е. Б. Молодкина):

- 1 — циклирование в положительном направлении от E_{eq} меди;
- 2 — циклирование с образованием фазы металлической меди;
- a* — пик растворения меди; *б* — пики десорбции адатомов

Смещение пика по сравнению с равновесным потенциалом показывает величину деполяризации при образовании адатомов, т. е. изменение химического потенциала при адсорбции, а площадь под пиком равна величине суммарного заряда, перенесенного при адсорбции. Эта площадь пропорциональна количеству адатомов и степени переноса заряда.

Установлено, что смещение потенциала составляет примерно полуразность работ выхода электронов из металлов А и В [2]. Качественно это объясняется влиянием работы выхода на теплоту адсорбции.

Когда раствор содержит оба компонента А и В, то субпотенциальное выделение В происходит на фоне обычного осаждения А, в результате чего и образуется сплав. При этом высокой растворимости В в А могут способствовать высокое перенапряжение выделения А (повышенная энергия в момент осаждения), кинетические факторы (неравновесный захват адатомов В растущим осадком А), наличие ступеней и изломов на поверхности, а также повышенная концентрация вакансий в решетке металла-растворителя и большая доля межзеренных границ в общем объеме. Обнаружена также корреляция между заполнением поверхности адатомами и содержанием В в осадке [3].

Одновременно может наблюдаться диффузия и интеркаляция (внедрение) атомов В в дефектную решетку А [4], особенно на этапе нуклеации и разрастания кластеров А, которые более дефектны, чем массивный металл. В этих условиях может возникнуть твердый раствор даже при очень низкой равновесной растворимости, т. е. пересыщенный твердый раствор. Это не является правилом: например, при субпотенциальном осаждении Cu с Pt или Pd диффузионных процессов не наблюдалось.

Эффект катодного внедрения разрядившихся атомов металла в чужеродную подложку с образованием твердого раствора или интерметаллида [5] по своей природе близок к наводороживанию металлов, а также к образованию амальгам при разряде металлов на ртути. Первым этапом такой интеркаляции является образование адатомов на поверхности, вторым — диффузия в материал катода по вакансионному механизму.

Исследования адатомных слоев, выполненные *in situ* методом туннельной микроскопии, показали, что они могут иметь упорядоченную структуру, причем между атомами адсорбата и атомами основы возможен обмен с образованием поверхностного сплава.

10.8.2. Образование твердых растворов

По рассмотренному механизму возникают твердые растворы на основе положительного компонента А.

Твердые растворы наблюдаются в системах Fe–Ni, Fe–Co, Cu–Ni, твердыми растворами являются многие сплавы меди и серебра с легкоплавкими металлами — оловом, свинцом, висмутом, кадмием, таллием, некоторые сплавы на основе благородных металлов, сплавы никеля с палладием и висмутом.

Если образование твердого раствора сопровождается сильными искажениями кристаллической решетки, требующими значительной затраты энергии, то возрастает вероятность выделения самостоятельной фазы В, даже если термодинамически равновесным является твердый раствор. Так, в виде смеси кристаллов выделяется медь с серебром или никелем в тех условиях, когда равновесная диаграмма представляет собой твердый раствор.

Одновременное выделение двух фаз также возможно: случай выделения твердого раствора одновременно с чистым отрицательным компонентом наблюдается при достаточно высоких перенапряжениях по компоненту В, превышающих энергию искажения решетки (деленную на nF), что создает условия для формирования самостоятельной фазы В наряду с пересыщенным твердым раствором.

Выделение самостоятельной фазы В делает возможным и образование твердого раствора и на основе этого (электроотрицательного) компонента. Это реализуется, когда разряд А на поверхности В оказывается предпочтительнее разряда на собственной поверхности. Так, в присутствии нафтола и желатина можно получить твердый раствор серебра (компонент А) в меди. Это, вероятно, связано с разными знаками заряда поверхности электродов на основе меди и серебра, в результате чего различна адсорбция ПАВ на их поверхностях.

Размер зерен осадков типа твердых растворов зависит от состава сплава и обычно уменьшается при увеличении концентрации растворенного компонента. Пересыщенные растворы особенно мелкодисперсны.

При термообработке пересыщенных твердых растворов они распадаются с выделением фазы растворенного компонента.

10.9. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ

Интерметаллические соединения, как и твердые растворы, в условиях электроосаждения образуются как равновесные, так и метастабильные.

Примерами интерметаллидов являются: CuZn , Cu_5Sn , AgZn , AgCd , NiIn , PdIn (β -фазы); Cu_5Zn_8 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, $\text{Mn}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$ (γ -фазы); CuZn_3 , Cu_3Sn , AgCd_3 (ε -фазы). Интерметаллиды возникают также в системах Cu-In , Ag-In , Cu-Cd , Mn-In , Au-Zn , Au-Cd , Au-Cu , Cu-Pd , Ni-Sn , а также в системах, образуемых металлами группы железа. Ряд таких соединений распадается при нагреве, например, NiSn распадается при 250°C на Ni_3Sn_2 и Ni_3Sn_4 , которые соответствуют равновесной диаграмме.

До настоящего времени причины, способствующие образованию интерметаллидов, изучены недостаточно. Видимо, их возникновение может быть обусловлено диффузионными процессами, приводящими к упорядочению структуры первоначально возникшего сильно пересыщенного раствора, поскольку формируемое при этом «электронное соединение» обладает более низкой свободной энергией. Такие процессы можно трактовать и как быстрый распад пересыщенного раствора.

В подобных случаях основным условием образования интерметаллида является приближенное соответствие парциальных скоростей выделения компонентов А и В, т. е. токов i_a и i_b , формуле

соответствующего сплава. Кроме того, если интерметаллид является термодинамически неустойчивым, то требуется достаточное перенапряжение для обеспечения необходимой энергии. Определенную роль может играть и величина удельной поверхностной энергии, которая зависит как от состава поверхностного слоя сплава, так и от потенциала электрода в процессе осаждения. Эта энергия влияет на диффузионную подвижность атомов осадка вблизи поверхности. Первичными процессами могут быть и субпотенциальное осаждение и внедрение компонента В в решетку А.

Электроосажденные интерметаллиды обычно обладают повышенной твердостью при низкой пластичности, а также (в случае присутствия в них металлов группы железа) особыми магнитными свойствами, например высокой коэрцитивной силой.

В общем случае образованию метастабильных фаз способствует высокое перенапряжение, имеющее место при выделении из комплексных электролитов или в присутствии ПАВ. При соблюдении некоторых дополнительных условий могут образоваться и аморфные осадки. Особенно часто это происходит, когда атомная доля соосаждаемого компонента достаточно велика (не менее 15%) и, кроме того, одновременно с металлами соосаждаются аморфизаторы — бор, фосфор, сера, оксиды, гидроксиды, гидриды, а возможно, и водород в виде атомарных включений. Довольно характерным является образование аморфных сплавов при соосаждении тугоплавких компонентов (вольфрама, молибдена), которое сопровождается соосаждением неметаллических частиц.

При комнатной температуре аморфные сплавы могут быть стабильными неопределенно долго, но при повышении температуры происходит их переход в равновесную кристаллическую форму с выделением различных боридов, фосфидов, сульфидов или оксидов, в зависимости от состава сплава.

Обычно поверхность твердого раствора, интерметаллического соединения или аморфного сплава является гомогенной, т. е. места разряда компонентов беспорядочно перемешаны в микромасштабе и постоянно перемещаются, поэтому расчет парциальных плотностей тока в этих случаях ведется на всю поверхность, без выделения доли компонентов.

10.10. РАВНОВЕСНЫЕ И СТАЦИОНАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СПЛАВОВ

Образование сплава типа твердого раствора или интерметаллида сопряжено с изменением свободной энергии компонентов из-за выигрыша теплоты смешения и наличия энтропии смешения, и поэтому равновесные потенциалы смещаются в положительном направлении на $\Delta G_a/(zF)$ и $\Delta G_b/(zF)$, где величины парциальных свободных энергий

ΔG_a и ΔG_b можно найти из термодинамических соотношений

$$\Delta G_j = RT \ln N_j - (1 - N_j)^2 E_{mix}. \quad (10.11)$$

Здесь E_{mix} — интегральная теплота смешения (в расчете на один моль как компонента А, так и компонента В), N_j — мольная доля компонента j в сплаве, j обозначает компонент А или В. Величины E_{mix} известны (измерены различными методами) для большого количества систем. Слагаемое $RT \ln N_j$ учитывает возрастание конфигурационной энтропии при образовании неупорядоченного сплава.

Встречается и другая форма этого соотношения:

$$\Delta G_j = RT \ln N_j - [(1 - N_j)/N_j] \Delta H, \quad (10.12)$$

где изменение энтальпии равно $\Delta H = E_{mix} N_j (1 - N_j) = E_{mix} N_a N_b$.

Представляет интерес выяснить, насколько изменяется разница равновесных потенциалов в результате смешения. Из уравнения (10.11) следует, что смещение равновесного потенциала компонентов А и В выражается соотношениями:

$$\Delta E_a = RT/(z_a F) \ln N_a - [(1 - N_a)^2/(z_a F)] E_{mix}, \quad (10.13)$$

$$\Delta E_b = RT/(z_b F) \ln N_b - [(1 - N_b)^2/(z_b F)] E_{mix}. \quad (10.14)$$

Условием сближения этих потенциалов является неравенство $\Delta E_a < \Delta E_b$, т. е. (при $z_a = z_b$) получаем:

$$RT \ln(N_a/N_b) < (N_a - N_b) E_{mix}. \quad (10.15)$$

Это условие достигается при малых концентрациях электроотрицательного компонента В. Таким образом, существенное сближение равновесных потенциалов за счет сплавообразования происходит только при образовании разбавленных растворов В в А. В большинстве случаев энергия смешения E_{mix} сравнительно невысока, и поэтому смещение равновесных потенциалов в случае не очень разбавленных растворов имеет порядок 0,1 В, но при невысоких концентрациях второго компонента может достигать вольта.

Максимальное сближение потенциалов достигается при $N_B \rightarrow 0$. При содержании компонента В, равного 0,1%, оно составляет 75 мВ вследствие энтропийного фактора и 100 мВ — за счет энергетического фактора для типичной величины энергии смешения 10 КДж/моль.

Если сплав находится в контакте с раствором определенного состава, то в общем случае равновесия не наблюдается. Лишь при специальном выборе раствора определенного состава можно достичь равновесия по обоим компонентам. Это справедливо и для твердых растворов, и для интерметаллических, и для эвтектических сплавов. Поэтому в отсутствие внешнего тока устанавливается смешанный (компромиссный) потенциал, при котором один из компонентов переходит в раствор (селективно растворяется), второй (более отрицательный в данных условиях) — осаждается, а также может внедряться

в чужую решетку. При этом происходит изменение состава поверхности, которое через какое-то время может привести к установлению равновесия при некотором потенциале.

Зависимость установившегося потенциала от состава сплава связана с реальной диаграммой фазового строения сплава, поэтому на основании измерений стационарных потенциалов можно судить о расположении фазовых полей. Как правило, наблюдаются следующие закономерности.

1. В области существования механических смесей А и В, В и твердого раствора, В и интерметаллида, а также двух интерметаллидов потенциал почти не зависит от состава сплава и определяется потенциалом В.

2. В области существования твердых растворов стационарный потенциал постепенно изменяется при изменении состава сплава. При образовании интерметаллида происходит скачкообразное изменение потенциала — обычно на десятки мВ.

На рис. 10.10 в качестве примера показана зависимость потенциала от состава сплава для системы Cu–Zn.

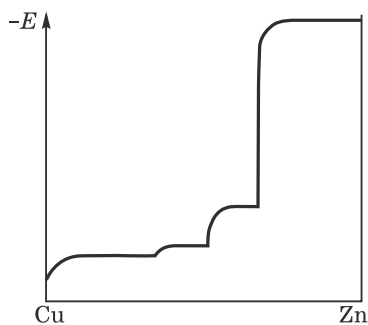


Рис. 10.10. Зависимость стационарного потенциала сплава от его состава (сплав медь–цинк)

Итак, измерения стационарных потенциалов могут дать дополнительную информацию к результатам прямых микроскопических и рентгеновских исследований структуры осадков сплавов различного состава. Наряду с этим целесообразно сопоставлять данные о составе сплавов с результатами изучения их структурно-чувствительных свойств, — таких как твердость, удельное и переходное электросопротивление и др.

10.11. УЧЕТ ЭНЕРГИИ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИЯХ ПОТЕНЦИАЛА ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА

Уравнение (10.11) позволяет определить только смещение равновесных потенциалов при известном составе сплава. Если же задан потенциал

осаждения и при этом известны только индивидуальные кривые для компонентов, то априори нельзя сказать, каким должен быть состав осаждаемого сплава. Эта ситуация показана на рис. 10.11. Пусть мы хотим узнать состав сплава, осаждаемого при некотором потенциале E^* . Ясно, что для этого необходимо построить реальные парциальные кривые $i_j(E)$ для компонентов. Но величины их смещений по сравнению с известными индивидуальными кривыми зависят от состава сплава, т. е. от реального соотношения плотностей тока i_a и i_b при заданном потенциале E^* . Задача поэтому оказывается неопределенной.

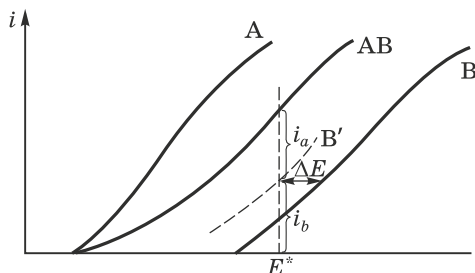


Рис. 10.11. Возможное определение состава сплава по поляризационным кривым компонентов. Сплошные кривые соответствуют разделному выделению компонентов, штриховая кривая B' представляет собой часть искомой парциальной кривой $i_b(E)$ для компонента B . Показано, как найти парциальные плотности тока i_a и i_b при заданном потенциале E^* , а также смещение потенциала ΔE для выделения компонента B

Тем не менее решение можно найти, если дополнительно предположить, что уравнение (10.11) определяет не только смещение равновесных потенциалов, но и параллельный перенос всей парциальной кривой [6]. Тогда, если при потенциале E^* парциальные плотности тока суть i_a и i_b , то эти величины однозначно определяют величину N_a , т. е. мольную долю A как

$$N_a = K_a i_a / (K_a i_a + K_b i_b), \quad (10.16)$$

где $K_{a,b}$, как и ранее, — электрохимические эквиваленты компонентов.

В свою очередь, согласно (10.11), величины N_a и $N_b = (1 - N_a)$ определяют смещения потенциалов $\Delta E_a(N_a) = \Delta E_a(i_a, i_b)$ и $\Delta E_b(N_b) = \Delta E_b(i_a, i_b)$, что дает возможность определить потенциалы, соответствующие уже разделному выделению компонентов при тех же плотностях тока i_a и i_b : $E_a = E^* + \Delta E_a(i_a, i_b)$ и $E_b = E^* + \Delta E_b(i_a, i_b)$.

Обозначив теперь известные поляризационные кривые для разделного выделения компонентов как $E = f_a(i_a)$, и $E = f_b(i_b)$, мы получаем:

$$E^* + \Delta E_a(i_a, i_b) = f_a(i_a), \quad (10.17)$$

$$E^* + \Delta E_b(i_a, i_b) = f_b(i_b). \quad (10.18)$$

Получилась система двух уравнений с двумя неизвестными i_a и i_b , которая может быть численно решена. Характер получаемых результатов виден из рис. 10.12. Более детальные расчеты выявляют следующие закономерности.

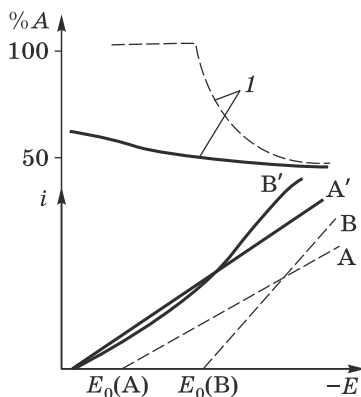


Рис. 10.12. Вычисленные парциальные зависимости (A' , B') плотности тока i , а также содержания компонента А в сплаве в % (I) от потенциала осаждения E . Пунктирные линии соответствуют индивидуальному осаждению А и В, сплошные — совместному

1. Уже при $E_{mix} = 0$ состав осажденного сплава отличается от того, который соответствует раздельному выделению компонентов (пунктир на рисунке) и слабее зависит от потенциала. Это связано с ролью энтропийного слагаемого в (10.11).

2. Во всех случаях выделение обоих компонентов происходит одновременно; в чистом виде А ни при каких потенциалах не выделяется. Даже при $E_{mix} = 0$ выделение А и В начинается при одном и том же потенциале $E = E_a^0$, а при $E = E_b^0$ содержание В в сплаве уже довольно велико.

3. В случае $E_{mix} > 0$ выделение компонентов также начинается при одном и том же потенциале, и притом положительнее E_a^0 . Смещение нового «равновесного» потенциала по сравнению с E_a^0 имеет порядок десятков мВ.

4. При достаточно высокой энтальпии смешения можно достичь положения (кривая 1 на рис. 10.12), когда состав сплава практически не изменяется в широком диапазоне потенциалов или плотностей тока.

Разумеется, предположение о параллельном переносе парциальных кривых в случае сплавообразования не вполне справедливо: на самом деле кинетика разряда компонента на поверхности сплава меняется

(например, изменяется коэффициент переноса), но выводы 1–4 в основном сохраняют свое значение.

10.12. НУКЛЕАЦИЯ И РОСТ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ НА ИНОРОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СПЛАВОВ ТИПА МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ

Пусть частоты образования зародышей А и В на поверхностях фаз соответственно В и А составляют соответственно J_a и J_b . Это значит, что за одну секунду на поверхности фазы А с площадью S_a образуется $J_b S_a$ зародышей фазы В, а на поверхности фазы В с площадью S_b образуется $J_a S_b$ зародышей фазы А. Будем считать, что S_a и S_b это суммарные площади данных фаз на 1 см^2 поверхности катода. Общее количество кристаллитов А и В на единице поверхности, образованных за время t , составит соответственно

$$n_a = J_a S_b t \quad (10.19)$$

и

$$n_b = J_b S_a t. \quad (10.20)$$

Общая масса осадка на 1 см^2 за это время составляет

$$m = itA/(nF), \quad (10.21)$$

где A — средняя атомная масса, i — плотность тока, n — число перенесенных электронов (на один атом). Общий объем осадка за это время (на 1 см^2) равен

$$V = itV_{at}/(nF), \quad (10.22)$$

где V_{at} — средний атомный объем сплава ($\text{см}^3/\text{моль}$).

В то же время доля металла А в этом объеме равна соответствующей доле поверхности S_a , т. е. объем всех кристаллов А есть

$$V_a = itS_a V_{at}/(nF). \quad (10.23)$$

Аналогично, для кристаллов В получаем

$$V_b = itS_b V_{at}/(nF). \quad (10.24)$$

Следовательно, объем одного кристаллика А или В равен соответственно

$$v_{1a} = V_a/n_a = iV_{at}/(J_a nF) \quad (10.25)$$

или

$$v_{1b} = V_b/n_b = iV_{at}/(J_b nF). \quad (10.26)$$

Отсюда следует, что диаметры частиц, т. е. размеры зерен, относятся как $d_b/d_a = (J_a/J_b)^{1/3}$. Кроме того, данные формулы позволяют

найти соответствующие частоты нуклеации J_a и J_b :

$$J_a = iV_{at}/(nFv_{1a}), \quad (10.27)$$

$$J_b = iV_{at}/(nFv_{1b}). \quad (10.28)$$

Например, при $i = 0,1 \text{ А/см}^2$, $n = 1$ и $V_{at} = 10 \text{ см}^3/\text{моль}$, $v_{1a} = 10^{-12} \text{ см}^3$ (размер частицы составляет около 1 мкм), мы получаем $J_a = 10^6 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$.

Это означает, что в данных условиях на электроде из металла В размером, например, 10^{-3} см^2 , один зародыш металла А образуется в среднем каждую миллисекунду. Таким образом, появляется возможность сопоставления результатов прямых исследований гетерогенной нуклеации со структурными данными.

Формулу (10.25) можно применять и при изучении выделения одного индивидуального металла. Если постулировать, что разрастание каждого кристалла (кластера) происходит путем слоевого или нормального роста, а также двумерной нуклеации, тогда как образование нового кристалла требует трехмерной нуклеации, то формула (10.28) дает частоту образования трехмерных зародышей.

10.13. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТАВ СПЛАВА

Рассмотрим влияние условий осаждения на состав сплавов. Очевидно, что если оба металла осаждаются в тафелевской области, то повышение плотности тока, т. е. смещение потенциала в отрицательном направлении, приводит к обогащению сплава тем компонентом, у которого выше величина αn (т. е. произведение коэффициента переноса на число электронов, переносимых в единичном акте), так как скорость его осаждения сильнее зависит от потенциала. Обычно это относится к компоненту В.

Если один из металлов (чаще А) осаждается в области диффузионного контроля или смешанной кинетики, то его содержание в сплаве при повышении суммарной плотности тока по той же причине снижается. Напротив, сильное перемешивание раствора приводит к обогащению сплава по А.

Роль температуры часто сводится к общему снижению перенапряжения, в результате чего сплав обогащается компонентом А, хотя возможна и противоположная тенденция (если энергия активации разряда В выше).

Влияние ПАВ является, вообще говоря, селективным и зависит, в частности, от положения потенциалов нулевого заряда компонентов. Это же относится к роли концентрации лигандов, кислотности раствора и присутствию ионов, не участвующих непосредственно в электродных реакциях.

В некоторых случаях возможны количественные оценки зависимости состава сплава от условий осаждения. Все такие расчеты основываются на рассмотрении уравнений поляризационных кривых

для разряда компонентов А и В в некоторой области потенциалов, где разряд каждого из них определяется электрохимической, диффузионной или смешанной кинетикой. В литературе имеются соответствующие расчеты для зависимостей состава сплавов от соотношения компонентов в растворе [7] и от температуры [8]. А. Л. Ротинян и В. Л. Хейфец [9] рассмотрели ряд закономерностей осаждения примесных металлов (зависимости от плотности тока, концентраций компонентов и электрохимических параметров).

В качестве примеров рассмотрим зависимость состава сплава от соотношения концентраций компонентов в растворе и от суммарной плотности тока.

Пусть компонент А выделяется при диффузионном контроле скорости осаждения; это наиболее характерно для выделения примесных компонентов, загрязняющих основной металл.

При этом скорость выделения основного компонента В, выраженная в моль/(см²·с), равна

$$V_b = i(BT)/(nF), \quad (10.29)$$

а примесного компонента соответственно

$$V_a = K_m C_a, \quad (10.30)$$

где ВТ, как и ранее, выход по току, а C_a — концентрация примеси в растворе, откуда атомная доля примеси составляет

$$N_a = K_m C_a nF / (iBT). \quad (10.31)$$

Логарифмируя и переводя все величины, кроме плотности тока, в константу, получаем:

$$\lg N_a = \text{const} - \lg i. \quad (10.32)$$

Отсюда следует, что в рассматриваемой ситуации концентрация примеси в осадке пропорциональна ее концентрации в растворе C_a и обратно пропорциональна плотности тока i . Природа примеси, состав раствора, его вязкость и температура оказывают влияние на включение примеси в осадок только косвенно — через влияние на коэффициент массопереноса и ВТ. Поэтому загрязнение металла примесями, выделяемыми на предельном токе, слабо зависит от их природы.

Напротив, в отсутствие диффузионных ограничений (и пренебрегая анодными составляющими) для компонентов А и В имеем

$$i_a = k_a \exp[-\alpha_a n_a FE / (RT)], \quad i_b = k_b \exp[-\alpha_b n_b FE / (RT)], \quad (10.33)$$

где k_j = константы скорости процессов, отнесенные к одному потенциалу отсчета, например равновесному потенциалу А.

Отсюда величина $\lg(i_a/i_b)$ равна

$$\lg(i_a/i_b) = \lg(k_a/k_b) - 0,43(\alpha_a n_a - \alpha_b n_b)FE / (RT) = p + rE, \quad (10.34)$$

а величина $\lg(N_a/N_b)$ равна

$$\lg(N_a/N_b) = p' + r'E, \quad (10.35)$$

где r и r' — коэффициенты пропорциональности, причем они могут быть как положительными, так и отрицательными.

Таким образом, имеет место линейная зависимость между логарифмами отношений концентраций металла в сплаве и растворе, с одной стороны, и потенциалом — с другой. Выписав уравнения для скоростей разряда в присутствии ПАВ или из комплексных соединений с общим лигандом, нетрудно получить соотношения такого же типа. В общем виде с довольно хорошей точностью соблюдаются линейные соотношения

$$\lg(N_a/N_b) = D + Gx, \quad (10.36)$$

где x есть логарифм одной из следующих величин: суммарной плотности тока $\lg i$, концентрации ПАВ $\lg C_{\text{ПАВ}}$ или лиганда $\lg C_L$, отношения концентраций ионов компонентов в растворе $\lg([A]/[B])$ или рН раствора, либо обратная абсолютная температура $1/T$ (не логарифм!) и др. При этом угловые коэффициенты G в каждом случае имеют определенный физико-химический смысл; всякий раз они представляют собой некоторую комбинацию параметров, описывающих процессы электрохимического выделения А и В. Наклон этих зависимостей меняется (т. е. на кривых наблюдается излом) при изменении условий выделения одного из компонентов, структуры сплава, ионных равновесий в растворе и т. д. Поэтому представление результатов анализа сплава в виде зависимости $\lg(N_a/N_b)$ от различных условий проведения процесса является полезным инструментом при изучении осаждения сплавов.

Следует отметить, что приведенный анализ относится и к исследованиям одновременного выделения металла и водорода; в этом случае удобной для представления результатов является зависимость $\lg[BT/(1-BT)]$ от условий электроосаждения.

10.14. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СПЛАВОВ

10.14.1. Мультислойные сплавы

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к получению мультислойных покрытий из чередующихся слоев двух металлов или сплавов различной толщины, начиная с нескольких атомных монослоев. В частности, получило распространение получение таких материалов из одного электролита путем применения пульсирующего или более сложного периодического тока.

Более общим вариантом является осаждение слоев, состав которых периодически изменяется по определенному закону, обогащаясь последовательно то одним, то другим компонентом. Такие осадки обычно

получают, осаждая сначала в специальных условиях мультислойный прекурсор с последующей взаимной диффузией соседних слоев. Можно также постепенно изменять условия осаждения во времени для непосредственного получения осадков с градиентом состава по толщине.

Пленки такого рода могут обладать новыми и необычными свойствами, что представляет интерес для их возможного практического использования. Например, можно комбинировать различные свойства в одном покрытии: так, скажем, чередование тонких слоев Sn и Ni–P позволяет сочетать пластичность олова с твердостью и износостойкостью Ni–P. Проявляются и ранее неизвестные свойства, например, так называемое гигантское магнитосопротивление при чередовании магнитных и немагнитных слоев толщиной менее 10 нм каждый.

Несмотря на ограничения метода электроосаждения (в частности, не все металлы удается осадить, некоторые пары металлов чрезвычайно трудно получить совместно), данный метод является многообещающим в связи с простотой аппаратуры и относительной легкостью управления процессом при осаждении каждого слоя. Мультислойные структуры к настоящему времени представлены парами Cu–Ni, Cu–Co, Cu–Pb, Ag–Pd, Ni–Mo, Sn–Ni и т. д., и это только часть многочисленных работ, имеющих в открытой литературе.

При обсуждении механизма формирования таких структур необходимо рассмотреть диффузионные и электрохимические условия при образовании каждого слоя и их зависимость от типа импульса (его формы и длительности) наряду с процессами нуклеации и сплавообразования на инородной подложке.

Если раствор содержит ионы двух различных металлов, каждый из которых восстанавливается в строго определенных условиях, то существует принципиальная возможность получения сплава из этих металлов, как и получения последовательных слоев разного состава. Очевидно, что при потенциале, промежуточном между равновесными потенциалами E_{eq} компонентов, будет выделяться в основном положительный компонент А. Но отрицательнее E_{eq} металла В безусловно осаждается сплав. Это дает возможность получать сплавы разного состава, используя различные режимы осаждения, а именно: 1) гальваностатические импульсы, чередующиеся с паузами; 2) чередующиеся гальваностатические импульсы с разными плотностями тока (соответствующие областям А и А+В); 3) чередующиеся потенциостатические импульсы в областях осаждения А и А+В; 4) режимы типа (2) и (3), включающие, кроме того, паузы между импульсами или парами импульсов; 5) режимы типа (1)–(4) с дополнительными анодными импульсами, например, для пассивации поверхности только что полученного слоя; 6) наконец, в каждом из перечисленных режимов любой из импульсов может иметь сложную структуру, например состоять из ряда очень коротких импульсов и пауз.

Каждый из этих методов имеет свои характерные особенности, некоторые из которых рассмотрены ниже.

В случае одинаковых импульсов, чередующихся с паузами, характер получаемого мультислойного осадка зависит в первую очередь от амплитуды и длительности импульсов (i_p и t_p соответственно, причем индекс p означает «pulse», т. е. «импульс»), а также от разности ΔE_{eq} равновесных потенциалов А и В. Если плотность тока не превосходит диффузионного предела i_{lim} для А, и притом если разность ΔE_{eq} достаточно велика, то выделяется почти чистый металл А, а толщина слоя зависит (при заданном токе) только от длительности импульса, которую можно произвольно изменять. При небольшой разности ΔE_{eq} во время импульса может быть достигнут потенциал выделения В, как это показано на рис. 10.3, и тогда образуется сплав. Ситуация резко изменяется при $i_p \gg i_{lim}$: тогда реальный результат зависит от переходного времени t_{tr} для металла А, определяемого формулой (10.37):

$$t_{tr} = (\pi D_a / 4) (n F C_a / i_p)^2. \quad (10.37)$$

Если импульс длиннее переходного времени t_{tr} , то после достижения последнего перенапряжение возрастает и достигается потенциал выделения В. В результате осаждается сплав, а парциальная плотность тока выделения компонента А снижается. Таким образом, длительность выделения А равна t_{tr} , а соответствующая толщина слоя есть

$$h_a = (\pi D_a / 4) (n F C_a^2 V_a / i_p), \quad (10.38)$$

где V_a — мольный объем А. Следовательно, чем ниже ток в импульсе i_p и выше C_a , тем большей толщины h_a можно достичь, однако эта толщина не превосходит величины $V_a C_a \delta$, где δ — толщина постоянного диффузионного слоя.

В течение остальной части импульса осаждается сплав переменного состава. Далее во время паузы может происходить процесс вытеснения ионами А компонента В из поверхностной части осадка, т. е. селективное растворение части В (кинетику этих процессов можно анализировать с помощью обычных понятий, связанных со смешанным потенциалом). Кроме того, во время паузы поверхность осадка можно запассивировать; это достигается введением дополнительного импульса с более положительным потенциалом. Таким способом можно избежать процесса контактного вытеснения.

Другой случай возникает, когда после первого импульса подается следующий с более высокой плотностью тока, превышающей предельный ток по А. На втором импульсе осаждается сплав А–В, причем его состав зависит от сочетания нескольких факторов и может изменяться в течение импульса.

Если в течение первого импульса выделяется в основном А, то при втором — с плотностью тока i_{p2} — поверхностная концентрация C_s

ионов А спадает как

$$(C_s/C_0) = 1 - (t/t_{tr})^{1/2}, \quad (10.39)$$

причем для плотности тока выше предельной $t_{tr} < \pi \delta^2 / (4D)$. В это время C_s уменьшается, и состав сплава меняется. Толщина слоя, образуемого при условии, что C_s остается ниже стационарного значения, не превосходит $i_{p2} \delta^2 V_a / (nFD)$.

Вообще говоря, можно вычислить транзиенты (зависимости от времени) токов для каждого компонента и значения парциальных плотностей тока в любой момент времени, решая уравнения смешанной кинетики для компонентов и разных моментов во время импульса или паузы. Однако при таких расчетах необходимо принимать во внимание большое количество факторов, и поэтому приведенные соображения можно рассматривать только как приближенные. Кроме того, к образованию слоя переменного состава может приводить формирование сплава АВ на свежееосажденном некомпактном слое А; при этом осаждаемые атомы В могут образовывать сплав с ранее выделенными атомами А (возможно и образование такого сплава на свежей поверхности В). Толщины таких слоев могут достигать десятков нанометров.

10.14.2. Поверхностные сплавы

Во многих случаях электрохимическое образование сплава имеет место только в поверхностном слое электрода. Такое электрохимическое легирование поверхности нередко оказывается удобным методом модификации свойств рабочей поверхности металла.

Существует несколько способов получения таких поверхностных сплавов. Они, например, образуются в результате самопроизвольного контактного обмена при погружении металла (А или В) в раствор, содержащий ионы другого металла (соответственно, В или А). При этом вполне возможен контактный обмен не только в системах металл В — катионы А, но и в системах металл А — катионы В («обратная цементация»). В последнем случае на электроде выделяется фаза В наряду с образованием сплава типа твердого раствора или интерметаллида.

Поверхностные сплавы могут быть получены и путем использования явления выделения металлов при *upd* в сочетании с их катодным внедрением (интеркаляцией) в основу. Если основа и выделяемый металл образуют твердый раствор или интерметаллид, то при задании потенциала положительнее равновесного для В наблюдается спадающий во времени катодный ток, вызванный образованием адатомов и их внедрением в поверхностный слой металла. Зависимость тока от времени определяется скоростью разряда катионов до адатомов (которая обычно велика) и коэффициентом диффузии в металле (обычно низким). Указанием на диффузионный характер ограничений

тока является линейность зависимости i от $t^{1/2}$ после короткого транзистента, когда происходит заряджение двойного слоя или имеют место процессы адсорбции.

Изменяя задаваемый потенциал, можно регулировать состав выделяемого сплава. Таким способом получены поверхностные сплавы Cu–Cd, Ag–Cd, Pb–Tl, Cu–Zn, Ni–Zn (первыми указаны металлы основы, вторыми — внедрявшиеся компоненты).

Подобные процессы, наряду с их практической ценностью, интересны тем, что по механизму интеркаляции, по-видимому, при совместной электрокристаллизации образуются твердые растворы В в А. Поэтому исследования в данной области являются одним из методов выяснения общих механизмов образования сплавов при совместном выделении компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винокуров Е. Г., Бондарь В. В. Модели для описания и предсказания процессов электроосаждения сплавов. — М.: ВИНТИ, 2009.
2. Gerischer H., Kolb D., Przasnicky M.. *Surface Science* **43**, 662 (1974).
3. Подловченко Б. И., Максимов Ю. М. и др. *Электрохимия* **30**, 285 (1994).
4. Карбасов Б. Г., Тихонов К. И., Ротинян А. Л. *International Soc. of Electrochemistry, 37th meeting* **2**, 142 (1986).
5. Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г. // Кинетика сложных электрохимических реакций. — М.: Наука, 1981. — С. 200.
6. Гамбург Ю. Д. *Электрохимия* **30**, № 2, 266 (1994).
7. Ахумов Е. И., Розен Б. Я. *Доклады Академии наук СССР* **109**, 1149 (1956).
8. Кочергин С. М., Победимский Г. Р. *Труды КХТИ* **33**, 134 (1964).
9. Хейфец В. Л., Ротинян А. Л. *Доклады Академии наук СССР* **82**, 423 (1952).

11.1. ИСТОЧНИКИ ПРИМЕСЕЙ В ОСАДКАХ

В составе электролитически осажденных металлов обычно присутствуют в виде примесей практически все элементы, находящиеся в растворе. Однако механизм и кинетика их захвата растущим осадком могут быть различными, как различны и количественные соотношения между содержанием примесных атомов в растворе и в осадке, а также их химическое состояние. Относительное содержание элемента в осадке может быть выше, чем в растворе, а может быть на несколько порядков ниже.

Включение некоторых примесей обусловлено введением специальных (обычно органических) добавок в растворы, другие являются следствием присутствия неконтролируемых загрязнений, третьи образуются из катионов и анионов основного раствора.

Одни примеси образуются на растущей поверхности в результате химических и электрохимических реакций (например, деструктивной адсорбции, гидратообразования, электровосстановления), другие просто адсорбируются там без химических изменений. Все эти вещества, оказывающиеся на поверхности, где происходит кристаллизация и рост осадка металла, могут оказаться в его составе.

Непосредственное попадание в осадки неорганических катионов и анионов обычно крайне невелико; их доля в осадке имеет порядок 10^{-5} – 10^{-4} . Исключение составляют лишь некоторые комплексные ионы; так, например, цианид и галогениды могут при потенциалах их адсорбции включаться в осадки в количестве порядка 10^{-3} , т. е. 0,1%.

Значительно большие количества примесей содержат осадки, полученные из растворов, содержащих органические вещества; в таких осадках легко обнаруживается углерод, а в случае серосодержащих веществ — сера. Нередко наблюдается включение гидроксидных соединений, особенно при высоких pH приэлектродного слоя, когда вблизи катода начинается выпадение частиц твердой фазы.

Находясь в составе металла или сплава, примеси изменяют его свойства. Поэтому вопрос о соосаждении (захвате) загрязнений касается не только химической чистоты осадка, но и его функциональ-

ных свойств. Например, присутствие всего 0,01% сурьмы снижает электропроводность серебра на 4%. Еще более сильным может быть влияние неметаллов, — таких как сера или фосфор.

По этой причине следует с осторожностью пользоваться органическими (особенно содержащими серу) блескообразующими, выравнивающими и другими добавками, которые, улучшая внешний вид покрытий, могут одновременно привести к их хрупкости или снижению проводимости. Хотя известны и противоположные случаи, когда примесь улучшает какую-либо характеристику осадка, например повышает твердость.

11.2. ПРЕДПОСЫЛКИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КИНЕТИКИ СООСАЖДЕНИЯ

Основная задача данного раздела состоит в нахождении зависимости содержания примеси в осадке от ее содержания в растворе, плотности тока, потенциала, температуры, pH раствора, гидродинамических условий и, возможно, других условий осаждения.

В наиболее простом случае, когда примесь включается в осадок в результате совместного с основным металлом катодного восстановления, анализ кинетики соосаждения не отличается от рассмотренного в предыдущей главе сплавообразования. Однако включение многих примесей, в особенности неметаллических, не связано непосредственно с электрохимическими реакциями, а является результатом адсорбции веществ на электроде с последующим заращиванием в осадок, что вызывает компенсирующий диффузионный поток этих веществ из объема раствора. В данном случае, в пренебрежении химическими изменениями веществ, для решения сформулированной задачи необходимо рассмотреть четыре различных состояния частиц примеси:

- 1) в глубине раствора, концентрация C_V , моль/см³;
- 2) в прикатодном слое, концентрация C_s , моль/см³;
- 3) в адсорбированном виде на поверхности катода, адсорбция Γ , моль/см² или заполнение $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$;
- 4) в объеме осадка, концентрация C_d , моль/г-атом металла.

В дальнейшем предполагается, что адсорбированный слой находится с прилегающим к нему слоем раствора в адсорбционном равновесии относительно рассматриваемых примесных частиц. Это равновесие описывается некоторой изотермой адсорбции $\theta = \theta(C_s)$.

Кроме того, обычно принимают, что концентрация примеси в осадке пропорциональна θ :

$$C_d = k_{inc}\theta. \quad (11.1)$$

Это равносильно тому, что скорость соосаждения (*incorporation*) v_{inc} (моль/г·атом·с) пропорциональна заполнению и плотности тока:

$$v_{inc} = k_{inc} i \theta / (nF). \quad (11.2)$$

Следовательно, при прохождении тока возникает поток включающейся примеси в направлении катода. В установившемся режиме этот поток полностью компенсируется диффузионным потоком из объема раствора:

$$v_{inc} = v_{diff} = K_m (C_V - C_s), \quad (11.3)$$

где K_m — коэффициент массопередачи.

Таким образом, как и основной электрохимический процесс, захват примесей оказывается стадийным, причем имеются три стадии: массоперенос, адсорбция, захват.

Как показывает сравнение расчетных данных с экспериментальными, этот механизм оказывается достаточным для объяснения большинства данных по захвату примесей осадками.

Рассмотрим указанные стадии более детально.

11.2.1. Адсорбционное равновесие

Адсорбционное равновесие под током, т. е. на фоне фарадеевского процесса, вообще говоря, смещается по сравнению с отсутствием тока. Для этого есть две причины. Во-первых, как показано в гл. 2, константа адсорбционного равновесия B проходит через максимум вблизи потенциала нулевого заряда (ПНЗ). Поэтому адсорбция может как увеличиться, так и уменьшиться в зависимости от относительных положений ПНЗ и потенциала обесточенного электрода, а также от смещения ПНЗ в присутствии адсорбата.

Во-вторых, равновесие смещается из-за того, что скорость расхода примеси в результате соосаждения может быть сравнима со скоростью адсорбционного обмена с раствором.

В случае изотермы Ленгмюра имеем

$$\theta = \frac{C_s k_{ads}}{k_{des} / (1 + C_s k_{ads} / k_{des})} \quad (11.4)$$

или

$$\theta^{-1} = 1 + k_{des} / (C_s k_{ads}), \quad (11.4a)$$

где k_{ads} и k_{des} — соответственно константы скорости адсорбции и десорбции. Когда удаление адсорбата происходит не только путем десорбции, но и в результате включения в осадок или электровосстановления до других соединений, числитель в правой части (11.4a) принимает вид

$$k_{des} + i(k_{inc} + k_{red}) / (nF) \quad (11.5)$$

(k_{red} — константа скорости восстановления), так как скорости включения и восстановления зависят от плотности тока и в первом приближении пропорциональны i . Поэтому вместо (11.4а) получаем формулу

$$\theta^{-1} = 1 + [k_{des} + i(k_{inc} + k_{red})(nF)^{-1}]/(C_s k_{ads}), \quad (11.6)$$

из которой видно, что если величина $i(k_{inc} + k_{red})/(nF)$ сравнима с k_{des} , то значение θ существенно изменяется, уменьшаясь с ростом i . Такое же изменение может иметь место при других видах изотерм адсорбции. Экспериментальное определение рассматриваемого эффекта принципиально вполне возможно, но, по-видимому, до сих пор не предпринималось, поэтому входящие в уравнение (11.6) константы с достаточной точностью не известны. Можно лишь качественно утверждать, что поскольку на твердых электродах адсорбционное равновесие устанавливается сравнительно медленно, рассматриваемая ситуация может встретиться на практике, а не является умозрительной.

Во многих случаях захват осадком примесей сопровождается их необратимую адсорбцию, сопровождающуюся распадом молекул, а также является результатом образования на растущей поверхности (или вблизи нее) молекул нерастворимых соединений с материалом катода или с интермедиатами электродного процесса. Видимо, молекулы малорастворимых веществ не обнаруживают тенденции к десорбции в глубину раствора, а с большей вероятностью остаются на поверхности (имеют большое время жизни на поверхности) с последующим встраиванием в кристаллическую решетку.

В некоторых случаях в осадках обнаруживаются как неизменные молекулы примеси (в том виде, как они присутствуют в растворе), так и их «осколки». В таких случаях соосаждение можно представить происходящим по схеме, предложенной в [1]:

$C_V \rightarrow$ диффузия $\rightarrow C_s \rightarrow$ адсорбция $\rightarrow \theta \rightarrow$ включение в осадок
и (параллельно) разложение с включением фрагментов в осадок.

Наличие реакций разложения, приводящих к высокой степени необратимости адсорбции, ответственно за высокие скорости захвата, например, серы осадками никеля, кобальта или меди. Во всех подобных случаях, которые характеризуются высокими скоростями соосаждения, медленной стадией является диффузия, и поэтому процесс слабо зависит от параметров адсорбции.

11.2.2. Захват адсорбированных частиц

Часто наблюдаемая пропорциональность между поверхностной концентрацией (заполнением) и количеством захваченной примеси вытекает из механизма, названного захоронением [2]. Пропорциональность должна хорошо выполняться при невысоких заполнениях θ , но необходимо еще, чтобы осаждение было единственным путем катодного

расхода примеси. Если же имеет место частичное восстановление или другие реакции, приводящие не к осаждению, а к диффузии продуктов обратно в раствор, то для выполнения рассматриваемого постулата необходимо постоянство отношения скоростей захвата и других процессов. Это не всегда так: например, это отношение сильно зависит от температуры.

Легко убедиться, что гипотеза $C_d = k_{inc} \theta$ равносильна (при 100%-м выходе по току) предположению о том, что скорость соосаждения пропорциональна плотности тока и степени заполнения:

$$v_{inc} = k_{inc} i \theta / (nF). \quad (11.7)$$

Величину k_{inc} можно оценить из соотношения $k_{inc} = V_{at}/V_{imp}$, где V_{at} — атомный объем металла, см³/г-атом, V_{imp} — мольный объем примеси, см³/моль.

Сравнение результатов независимых измерений θ и C_d показывает, однако, что константа включения часто намного ниже расчетной величины, т. е. включается только часть адсорбированных молекул. Причин для этого несколько.

Во-первых, наряду с «захоронением», имеет место и «выталкивание» молекул примеси растущим осадком за счет кристаллизационного давления. Так, растущий кристалл отесняет находящуюся на поверхности инородную частицу. Можно полагать, что включаются в осадок только те молекулы, которые находятся на активной — растущей части поверхности, в то время как молекулы, находящиеся на неактивной части, отесняются фронтом растущего кристалла. Тогда вместо (11.7) получается соотношение

$$v_{inc} = \xi k_{inc} i \theta / (nF), \quad (11.8)$$

где величина ξ равна доле активной части поверхности. Роль кристаллизационного давления более характерна для включения сравнительно крупных частиц.

Вторая причина неполного соосаждения состоит в частичной десорбции молекул. В осадок включаются только те молекулы, время жизни которых на поверхности превышает некоторую критическую величину, соответствующую наращиванию слоя осадка достаточной толщины (рис. 11.1). Очевидно, что даже при адсорбции на однородной поверхности не все тождественные частицы имеют одинаковое время жизни, а существует некоторая функция распределения по времени жизни [3]. Качественно это связано с тем, что в каждый данный момент все адсорбированные молекулы (одинаковые и на однородной поверхности) равноценны по отношению к их десорбции, т. е. равновероятна десорбция как давно адсорбированной, так и только что адсорбированной молекулы.

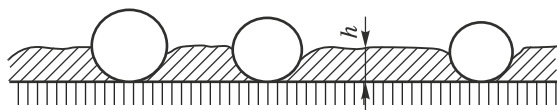


Рис. 11.1. В осадок включаются только молекулы, имеющие время жизни на поверхности больше некоторой критической величины, соответствующей осаждению слоя металла достаточной толщины h

Функция распределения частиц по времени жизни на поверхности имеет вид

$$f_t = (k_{ads})^2 C_s \tau \exp(-k_{ads} \tau / C_s), \quad (11.9)$$

где k_{ads} — константа адсорбции, C_s — поверхностная концентрация. Отсюда можно найти долю частиц, которые имеют время жизни на поверхности, превышающее некоторую заданную критическую величину τ_c :

$$F(\tau_c) = (1 + 2\tau_c / \tau_{av}) \exp(-2\tau_c / \tau_{av}) \approx \exp(-\tau_c / \tau_{av}). \quad (11.10)$$

Здесь τ_{av} — среднее время жизни частицы на поверхности, которое непосредственно связано с энергией адсорбции:

$$\tau_{av} = \tau_0 \exp[Q / (RT)], \quad (11.11)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с. Следовательно, при комнатной температуре ($T = 300$ К)

$$Q(\text{кДж/моль}) \approx 75 + 5,9 \lg \tau_{av}. \quad (11.12)$$

При обычных условиях электроосаждения критическая величина времени τ_c , соответствующая продвижению фронта роста осадка на $h \approx 1$ нм, т. е. на порядок размера молекулы, составляет от 0,01 до 10 с. Таким образом, при $Q < 60$ кДж/моль (0,6 эВ на молекулу) $\tau_{av} < \tau_c$ и соосаждение будет слабым, в то время как при $Q > 80$ кДж/моль (0,8 эВ на молекулу) все молекулы адсорбата должны захватываться растущим осадком. Типичные энергии адсорбции имеют порядок 0,4–1,0 эВ на молекулу, так что указанные выше величины соответствуют этим пределам.

Наконец, кинетика захвата примеси, видимо, зависит от характера распределения адсорбата по поверхности: отдельные молекулы или небольшие их группы заращаются скорее, чем более крупные участки, целиком заполненные адсорбатом. Поэтому можно предполагать, что взаимное отталкивание адсорбированных молекул способствует их соосаждению, а притяжение — препятствует. Как правило, для описания состояния адсорбата достаточно использовать только величину заполнения; но при заданной величине θ не только время жизни, но и распределение молекул по поверхности может быть различным — от молекулярного диспергирования до сравнительно больших целиком заполненных областей («двумерных капель» или «островков») наряду с полностью свободными областями. Это зависит

от взаимодействия адсорбированных частиц между собой и с поверхностью.

Средний размер d островков (в отсутствие взаимодействия молекул адсорбата друг с другом) можно оценить как

$$d \approx N^{-0,5}(1 - \theta)^{-1}, \quad (11.13)$$

где N — количество мест адсорбции на единице поверхности. Компьютерное моделирование показало, что можно использовать и более точные формулы для размера свободных зон d_{free} : при $\theta < 0,07$ $d_{free} = N^{-0,5}\theta^{-1}$, при $0,07 < \theta < 0,8$ $d_{free} = 2N^{-0,5}\theta^{-0,83}$, при $\theta > 0,8$ $d_{free} = 4N^{-0,5}\theta^{-1}$. Соответствующие выражения для размеров островков получаются заменой θ на $(1 - \theta)$. Отметим, что размер свободных зон может определять величину зародышей осаждаемого металла.

При достаточно сильном отталкивании и не очень высоких заполнениях, видимо, может происходить диспергирование адсорбата по поверхности вплоть до отдельных молекул. При этом можно ожидать более быстрого соосаждения примесей, но затрудненной нуклеации металла.

11.2.3. Массоперенос примесей к катоду

Равенство потока массопереноса и скорости захвата примеси осадком справедливо только в отсутствие других путей расхода примеси. В противном случае необходимо рассматривать скорость расхода по всем механизмам (тем более, что в некоторых случаях скорость включения составляет 1% и меньше от общей скорости расхода). Тогда вместо (11.8) получается соотношение

$$v_{inc} = K_m(C_V - C_s)k_{inc}/k_{cons}, \quad (11.14)$$

где константа k_{cons} характеризует суммарный захват примеси по всем механизмам — не только включение, но также электровосстановление и химические реакции. Соотношение (11.14) показывает, что только часть потока примеси к катоду включается в осадок.

Для ионизированных примесей массоперенос включает как диффузию, так и миграцию. Если захватываемые молекулы образуются непосредственно на электроде или вблизи электрода в результате химических процессов, то это не влияет на роль массопереноса, так как переносимые частицы все равно расходуются на электроде, создавая градиент концентрации.

Наряду с расходом на катоде часто имеет место и анодный расход примеси. Поэтому не всегда допустимо сравнение данных, получаемых путем анализа раствора и осадка. Соотношение катодного и анодного расходов зависит от многих факторов, поэтому при количественном изучении этих процессов необходимо разделение катодного и анодного пространств, например с помощью мембраны.

11.2.4. Вывод основного уравнения

Учитывая сделанные оговорки, можно перейти к анализу зависимости скорости соосаждения от условий электролиза.

Согласно уравнению (11.14), принимая во внимание, что скорость выделения металла есть $i/(nF)$, получаем:

$$C_d = K_m(C_V - C_s)nFk_{inc}/(k_{cons}i). \quad (11.15)$$

С другой стороны, согласно уравнениям (11.1) и (11.4), имеем

$$C_d = k_{inc}\theta(C_s, i). \quad (11.16)$$

Уравнения (11.15) и (11.16) образуют систему, из которой, зная зависимость $\theta(C_s, i)$, можно, исключив C_s , получить в общем виде зависимость $C_d(C_V, i, K_m, k_{inc}, k_{cons}, K_{ads})$. Указанные в скобках параметры полностью определяют кинетику соосаждения. Зависимость C_d от таких факторов, как температура, pH и т. д., обычно сводится к изменению одной из констант k, K .

В случае изотермы Ленгмюра (11.16) переходит в соотношение

$$C_d = k_{inc}\theta K_{ads}C_s/(1 + K_{ads}C_s), \quad (11.17)$$

где $K_{ads} = k_{ads}/k_{des}$.

Из системы (11.15) и (11.17) при условии $k_{inc} = k_{cons}$ получаем уравнение

$$K_{ads}iC_d^2/(K_m nF) - [1 + K_{ads}C_V + k_{inc}K_{ads}i/(K_m nF)]C_d + k_{inc}K_{ads}C_V = 0. \quad (11.18)$$

Если фактическая изотерма близка к ленгмюровской, то по экспериментально найденным зависимостям $C_d(i)$ и $C_d(C_V)$, полученным при контролируемой величине K_m (т. е. при контролируемом гидродинамическом режиме, например, на вращающемся или качающемся электроде), можно найти все параметры, входящие в формулы (11.17) и (11.18).

На практике вид функции $\theta(C_s)$ априори неизвестен, однако уравнение (11.15) дает возможность найти эту функцию из экспериментальных данных. Действительно, переписав это уравнение в форме $C_s = C_V - C_d i k_{cons}/(K_m nF k_{inc})$, получаем для случая $k_{inc} = k_{cons}$:

$$C_s = C_V - C_d i/(K_m nF). \quad (11.19)$$

Таким образом, имея следующие опытные данные:

- 1) зависимость $C_d(C_V)$ при $i = \text{const}$ и $K_m = \text{const}$,
- 2) зависимость $C_d(i)$ при $C_V = \text{const}$,
- 3) величину отношения k_{cons}/k_{inc} ,

можно найти вид зависимости $C_d(C_s)$. Отсюда, учитывая, что $C_d = k_{inc}\theta$, непосредственно получаем искомую изотерму адсорбции. Величину k_{inc} можно определить, например, по максимальной найденной величине C_d , полагая, что при этом $\theta = 1$. Ниже мы укажем еще один способ нахождения этой константы.

Этим способом была найдена, в частности, изотерма адсорбции паратолуолсульфамида на никеле, показанная на рис. 11.2 [4].

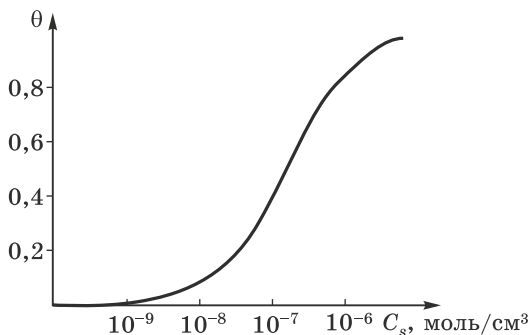


Рис. 11.2. Изотерма адсорбции паратолуолсульфамида на никеле

11.2.5. Предельные и промежуточные случаи

Анализ уравнения (11.18) в общем виде приводит к довольно громоздким выражениям. Поэтому ограничимся случаем малых объемных концентраций, когда можно пользоваться изотермой Генри. Тогда вместо (11.17) получается соотношение

$$C_d = k_{inc} K_{ads} C_s, \quad (11.20)$$

что вместе с (11.19) дает

$$C_s/C_V = K_m/[K_m + K_{ads} k_{cons} i/(nF)]. \quad (11.21)$$

Итак, в случае невысокой концентрации примеси в растворе имеют место два предельных случая: если $K_{ads} k_{cons} i/(K_m nF) \gg 1$, то $C_s \ll C_V$; если $K_{ads} k_{cons} i/(K_m nF) \ll 1$, то $C_s \approx C_V$. В промежуточных случаях $C_s < C_V$.

Важно отметить, что у большей части примесей, включающихся в осадки, довольно близки коэффициенты массопереноса, а также не слишком сильно различаются значения k_{inc} . Следовательно, рассматривая некоторые стандартные условия осаждения, можно все примеси разделить на три класса, причем разница в их поведении обусловлена в основном разницей в величине параметра K_{ads} . При изменении условий электроосаждения вещества могут переходить из одного класса в другой, поскольку K_{ads} зависит от потенциала и, кроме того, критерий $k = K_{ads} k_{cons} i/(K_m nF)$ увеличивается с плотностью тока и с толщиной диффузионного слоя, в результате чего C_s уменьшается при повышении i и возрастает при перемешивании.

Принимая в качестве таких стандартных условий значения $k_{cons} = 0,001$, $K_m = 0,001$, $i = 0,01$, можно считать, что $k \ll 1$ при $K_{ads} < 10^4$ и $k \gg 1$ при $K_{ads} > 10^7$.

11.3. АДсорбционный контроль соосаждения

При низких K_{ads} вещество в состоянии образовывать на поверхности плотный адсорбционный слой лишь при $C_V > 10^{-4}$ моль/см³, т. е. около 0,1 моль/л. Эта концентрация уже не соответствует понятию «примеси». Такие вещества при обычных «примесных» концентрациях дают $\theta \ll 1$, что приводит к очень малой скорости соосаждения, причем реализуется случай $C_s = C_V$.

При этом, очевидно, зависимость $C_s(C_V)$ почти в точности следует изотерме адсорбции (при условии $k_{incl}/k_{cons} = \text{const}$); массоперенос не влияет на соосаждение, т. е. процесс контролируется адсорбцией. Для этого случая характерна слабая зависимость C_d от i , так как $C_s = \text{const}$. Характерно также уменьшение C_d при повышении температуры, так как адсорбция при этом уменьшается.

Адсорбционный контроль характерен для слабо адсорбирующихся веществ, но при определенных условиях наблюдается и для сильно адсорбируемых и быстро включающихся примесей. Действительно, при больших K_{ads} вместо (11.21) получается

$$C_s/C_V = 1 - k_{cons}i/(K_m C_V nF). \quad (11.22)$$

Поэтому при сильной адсорбции соосаждение контролируется адсорбцией при $k_{cons}i/(K_m C_V nF) \ll 1$, т. е. если при заданной плотности тока имеет место высокая концентрация C_V , а при заданной величине C_V — достаточно малая плотность тока.

Для исследования кинетики соосаждения в данном случае не требуется ни контролируемого гидродинамического режима, ни изучения зависимости C_d от i .

11.3.1. Диффузионный контроль соосаждения

При $C_s \ll C_V$ примесь включается на своем предельном диффузионном потоке. Именно такой случай реализуется при использовании выравнивающих агентов в условиях их наиболее сильного действия. Наиболее характерной чертой при этом является пропорциональность скорости включения примеси ее концентрации в объеме раствора и резкое возрастание скорости включения при перемешивании. Действительно, при $C_s \ll C_V$ соотношение (11.14) переходит в

$$v_{cons} = K_m C_V. \quad (11.23)$$

Такая закономерность особенно четко выявляется при использовании вращающегося дискового электрода. Скорость соосаждения возрастает пропорционально корню квадратному из скорости вращения

и в широких пределах не зависит от адсорбции. Величина C_d уменьшается при прочих равных условиях пропорционально плотности тока (так как скорость включения не зависит от плотности тока, в то время как скорость осаждения основного металла пропорциональна i); наблюдалось возрастание C_d с температурой вследствие увеличения коэффициента диффузии. Следует заметить, что такая прямая связь с массопереносом в значительной степени обесценивает имеющиеся экспериментальные данные, полученные в отсутствие контроля гидродинамического режима.

Диффузионный режим при соосаждении может наблюдаться и при расходе сравнительно слабоадсорбируемых примесей в редкой ситуации высокой плотности тока и слабого перемешивания.

11.3.2. Случай смешанного контроля

Если величина C_s является промежуточной и сравнима с C_V , то соосаждение зависит как от адсорбционных, так и от диффузионных параметров. При этом данные наиболее удобно анализировать, используя соотношение (11.17), как это предложил Эдвардс [4]. Однако возможны осложнения, связанные, например, с заполнением части поверхности продуктами реакции.

В наиболее простом случае, если сильно адсорбируется только примесь и соблюдается изотерма Ленгмюра, то из (11.17) следует соотношение

$$C_s/C_d = 1/(K_{ads}k_{inc}) + C_s/k_{inc}. \quad (11.24)$$

Вычислив C_s по уравнению (11.19), можно построить зависимости C_s/C_d от C_s . Линейность этой зависимости является критерием справедливости изотермы Ленгмюра и дает возможность по отдельности определить параметры K_{ads} и k_{inc} .

Из (11.15) и (11.16) следует формула

$$C_d = k_{inc}K_{ads}C_V/[1 + K_{ads}k_{inc}i/(K_m nF)]. \quad (11.25)$$

Таким образом, концентрация C_d пропорциональна C_V , а зависимость C_d от тока i имеет вид

$$C_V/C_d = i/(K_m nF) + 1/(K_{ads}k_{inc}). \quad (11.26)$$

Угловой коэффициент этой зависимости позволяет определить величину K_m , необходимую для вычислений по формуле (11.19), а начальная ордината равна обратному произведению $k_{incl}K_{ads}$. При

наличии иных, кроме соосаждения, путей расхода, эти соотношения несколько усложняются.

11.4. ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В ОСАДКЕ ОТ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Полученные выше формулы позволяют проследить возможные зависимости C_d от различных условий осаждения.

11.4.1. Зависимость от плотности тока

При низких i , как следует из (11.19), $C_s \approx C_V$, т. е., следовательно, заполнение определяется только объемной концентрацией. С другой стороны, сравнивая (11.23) и (11.2), легко убедиться, что при диффузионном контроле расхода примеси, т. е. начиная с достаточно высокой плотности тока, выполняется приближенное соотношение

$$\theta \approx K_m C_V n F / (k_{inc} i). \quad (11.27)$$

Общая зависимость θ от плотности тока в широком диапазоне изменения тока i показана на рис. 11.3. Интересно отметить, что нередко наблюдаемое «очищение» поверхности металла от адсорбата при высоких плотностях тока (т. е. снижение θ , как видно из этого рисунка) может быть связано не с десорбцией, а с расходом примеси, в частности с ее включением в осадок.

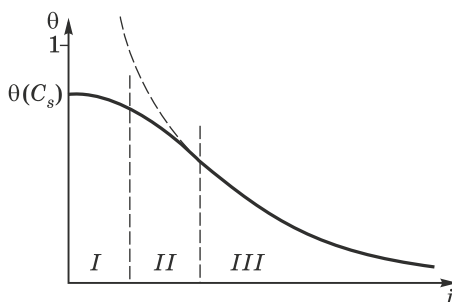


Рис. 11.3. Зависимость заполнения от плотности тока: *I* — адсорбционная область; *II* — переходная область; *III* — диффузионная область: в области *III* — кривая идет по гиперболе, продолжение которой в областях *I* и *II* показано пунктиром; указанная на оси ординат степень заполнения $\theta(C_s)$ соответствует ее равновесной величине (в отсутствие соосаждения)

Возможен, однако, и противоположный случай, если область адсорбции примеси находится при отрицательных потенциалах и соответствует высоким плотностям тока.

Учитывая уравнение (11.22), можно считать, что рис. 11.3 показывает и ход зависимости C_d от плотности тока. Зависимость этого типа

неоднократно наблюдалась экспериментально. Получаемые данные удобно представлять в виде логарифмической зависимости $\lg C_d(\lg i)$.

11.4.2. Зависимость от концентрации примеси в растворе

При низкой концентрации примеси в растворе C_d пропорционально C_V как при диффузионном, так и при адсорбционном режиме. Коэффициент пропорциональности в первом случае равен $K_m nF/i$, а во втором $k_{incl} K_{ads}$.

При высоких C_V переход к адсорбционному контролю соосаждения определяется соотношением (11.22). Рассматриваемая зависимость показана на рис. 11.4, где виден переход к адсорбционному контролю при увеличении объемной концентрации: C_d перестает зависеть от C_V .

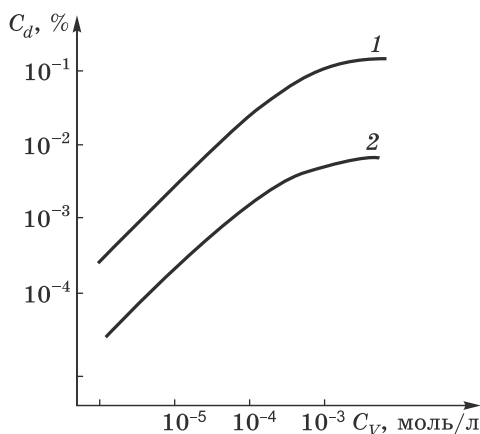


Рис. 11.4. Зависимость концентрации примесей в осадке никеля из сульфатного раствора от концентрации раствора: 1 — сахарин ($i = 40$ мА/см²), 2 — кумарин ($i = 80$ мА/см²)

Экспериментальные данные удобно представлять в логарифмических координатах как $\lg C_V(\lg C_d)$.

11.4.3. Зависимость от температуры

Влияние температуры может быть довольно сложным. Если включение примеси идет на предельном диффузионном токе, скорость этого процесса возрастает с температурой.

Однако при определенной температуре начинают сказываться адсорбционные ограничения, приводящие к уменьшению соосаждения из-за снижения K_{ads} . Таким образом, можно ожидать наличия максимума на температурной зависимости скорости захвата примесей. Это действительно неоднократно наблюдалось экспериментально,

в частности при включении в осадки меди и никеля серы из блескообразующих добавок. Если же температурная зависимость имеет более сложный характер, то это может быть связано с несколькими факторами: 1) с изменением доли соосаждения в общей скорости расхода; 2) с изменением поверхностной плотности адсорбционных центров при изменении температуры; 3) с изменениями химических равновесий и химической кинетики.

11.5. ФАКТОРЫ, УСЛОЖНЯЮЩИЕ КИНЕТИКУ СООСАЖДЕНИЯ

Из факторов, искажающих изложенную общую картину захвата примесей растущим осадком, прежде всего отметим возможность изменения адсорбционных свойств поверхности в результате самого соосаждения. Структура осадков измельчается, и в результате уменьшение размеров блоков, возрастание доли межзеренных границ, увеличение дефектности решетки, вызванное включением примесей, в свою очередь, влияют на процесс адсорбции. Концентрация примеси в осадке может возрасти в большей степени, чем концентрация в растворе. Можно ожидать и вариации числа активных центров в зависимости от плотности тока осаждения.

Структура иногда резко меняется с одновременным изменением скорости соосаждения. Причиной этому может быть какое-то другое вещество, не обязательно захватываемое осадком. Так, неоднократно наблюдалось уменьшение скорости соосаждения так называемых блескообразователей II класса в присутствии добавок I класса. Это обусловлено изменением поверхностной плотности мест адсорбции в результате косвенного влияния второй добавки, точнее, из-за ее влияния на характер структуры [5]. Замедление включения примеси может быть и следствием конкурирующей адсорбции другого вещества, т. е. частичного адсорбционного вытеснения.

Описаны два типа эффектов такого рода: 1) постепенное изменение адсорбционных свойств поверхности в зависимости от условий осаждения и 2) резкое усиление (ослабление) адсорбции (и, как результат, соосаждения) при таких условиях, когда меняется характер структуры.

Наряду с изменениями в сфере адсорбции, могут ускоряться или замедляться диффузионные процессы. Например, зависимость скорости соосаждения от присутствия какого-либо вещества может оказаться следствием увеличения вязкости всего раствора или только приэлектродного слоя.

В целом явление захвата примесей может приводить также и к аномалиям химического характера, которые трудно описать единой схемой. Например, соосаждающимся веществом может быть продукт взаимодействия адсорбата с интермедиатом электрохимического процесса [6]. Другими причинами отклонений от рассмотренной выше общей схемы могут быть: выпадение гидроксидов в приэлектродном

слое, адсорбция ионов водорода, попадание в католит продуктов анодных процессов и т. д.

11.6. ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ СООСАЖДЕННОЙ ПРИМЕСИ

Установить, в каком виде та или иная примесь попадает в осадок, часто бывает затруднительно; такую возможность не всегда предоставляют даже современные физико-химические методы. При обычном химическом анализе осадка в большинстве случаев происходит разрушение первоначально включенных молекул при химическом или анодном растворении, сжигании или других методах обработки осадка. Физические методы обычно дают информацию лишь об элементном составе. Рентгеновская дифрактометрия имеет ценность лишь в тех немногочисленных случаях, когда включения составляют значительную часть от массы осадка, либо их удастся в неизменном виде из осадка извлечь. Косвенно о составе включений удастся судить по данным радиохимического анализа, если в раствор вводить по-разному помеченные молекулы. Например, при исследованиях соосаждения серы с медью, никелем и серебром из растворов, содержащих тиосульфат [7], метили либо «внутреннюю», либо «внешнюю» серу тиосульфата.

При анализе включения органических молекул можно, например, сравнивать соотношение концентраций элементов в осадке с их соотношением в молекуле (часто речь идет о соотношении C/S). Если это соотношение в осадке уменьшено, то, следовательно, часть серы не связана с углеродом, а это свидетельствует о распаде хотя бы части первоначальных молекул с образованием сульфида металла.

Содержащийся в осадках кислород, как правило, находится в виде оксидов или гидроксидов, а также в составе некоторых органических молекул; водород может находиться как в атомарном или молекулярном виде, так и в составе гидроксидов.

Следует с осторожностью относиться к результатам анализа поверхностных слоев осадков, так как они могут быть искажены взаимодействием с атмосферой после окончания осаждения; информация о глубоко лежащих слоях более надежна.

Характер включений в осадки в основном определяется тем, в каком виде вещество адсорбируется на поверхности электрода при осаждении металла. Например, наличие реакции разложения органических молекул, приводящей к высокой степени необратимости адсорбции, приводит к включению не первоначальных молекул, а например, сульфидов. Заметную роль может играть и комплексообразование; в последнем случае в осадок могут целиком включаться частицы, освобождаемые на катоде при разряде комплексных соединений.

11.7. ВКЛЮЧЕНИЕ ИНГИБИТОРА В ОСАДОК И ИНГИБИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Очень часто вещества, включаемые в осадок, являются специально вводимыми добавками, такими как блескообразователи, выравниватели и т. д., которые сильно влияют на электродную кинетику, а именно ингибируют катодный процесс. Здесь мы покажем, как можно сопоставить данные о катодной поляризации и о соосаждении, используя понятие о частичном заполнении поверхности и простом блокировании в качестве механизма ингибирования.

Предположим, что доля θ поверхности катода покрыта адсорбированными частицами. Процесс осаждения имеет место только на свободной поверхности, и его скорость можно выразить как $i_1(E)$, где i_1 — истинная плотность тока на свободной поверхности, а E — потенциал. Тогда $i = i_1(1 - \theta)$, где i — кажущаяся плотность тока. Дифференцирование этого выражения дает:

$$di/dE = (di_1/dE)[(1 - \theta)/(1 + i_1 d\theta/di)]. \quad (11.28)$$

Из этого выражения следует, что на вид кривой $i(E)$ влияют как величина θ , так и ее производной $d\theta/di$. Когда величина θ при высоких плотностях тока уменьшается, кривая $i(E)$ приближается к $i_1(E)$. Это хорошо известный факт, который может быть вызван десорбцией частиц ингибитора при отрицательном потенциале, их включением в осадок, восстановлением, разложением и т. д.

Пусть адсорбция описывается изотермой Ленгмюра $BC_s = \theta/(1 - \theta)$; если ингибитор расходуется на катоде, его поверхностная концентрация C_s ниже объемной C_V . Скорость включения ингибитора в осадок можно выразить как диффузионный поток ингибитора $K_m(C_V - C_s)$, который в стационарном режиме равен потоку включения в осадок $k_{inc}i\theta$: $K_m(C_V - C_s) = k_{inc}i\theta$. Сочетание этого соотношения с уравнением изотермы приводит к следующему:

$$\theta^2 - \theta[1 + K_m/(Bk_{inc}i) + K_m C_V/(k_{inc}i)] - K_m C_V/k_{inc}i = 0. \quad (11.29)$$

Это общее уравнение дает связь между величинами i (при некотором фиксированном потенциале), k_{inc} , θ , B , C_V и K_m . Часть из них (i , C_V , K_m) известна для данного эксперимента, а другие можно вычислить по измерениям при нескольких плотностях тока. Заполнение θ можно независимо определить по измерениям емкости двойного слоя.

11.8. НАВОДОРОЖИВАНИЕ ОСАДКОВ

При параллельном электроосаждению процессе выделения водорода на электроде, что часто наблюдается при достаточно отрицательных потенциалах, часть водорода не удаляется в виде газа, а поглощается осадком и может при этом диффундировать в основу. Это явление называют наводороживанием (осадка и основы), что близко по своей

природе к поглощению водорода кристаллической решеткой металла катода при протекании на нем индивидуального процесса выделения газа (в отсутствие выделения металла). Свойства металлов основы и осадка могут сильно изменяться в результате наводороживания, чаще всего в нежелательном направлении, поэтому и процесс в целом нежелателен. Водородное охрупчивание, водородное растрескивание, повышенные напряжения, блистеринг (образование пузырьков и вздутий) — хорошо известные явления.

Соотношение между количествами водорода, выделяемого в виде газа, включаемого в осадок и в основу, могут быть самыми различными и зависят от природы металлов и условий электролиза. Обычно включается в металлы менее 1% общего количества водорода. Выделение газообразного водорода тем интенсивнее, чем ниже выход металла по току, однако прямой связи между ВТ и наводороживанием нет. Поэтому наводороживание представляет собой отдельную проблему.

Концентрация водорода в осадках различных металлов весьма различна: 1 г палладия может содержать до $100 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ (в пересчете на газ при нормальных условиях); соответствующие количества для хрома и железа — 10 и 5 см^3 (т. е. единицы атомных процентов); Zn, Cd, Ni и Cu содержат водорода намного меньше. Такая разница отчасти связана с различием энергий адсорбции водорода на разных металлах, но зависит также от присутствия третьих веществ. Так, небольшие количества ртути или мышьяка в растворе резко повышают скорость включения водорода, в то время как другие элементы и соединения ингибируют этот процесс.

Коэффициент диффузии водорода (атомарного) в разных металлах при комнатной температуре находится в пределах от 10^{-4} – $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (в Fe) до $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ (в Ni, Zn и др.) и зависит от чистоты металла. В связи с этим водород легко переходит из осадков в стальную основу, так как в ней он имеет более высокую подвижность.

Рассмотрим теперь задачу захвата водорода покрытием. Если осадок слабо наводороживается, то эта задача очень проста. В установившемся режиме имеется определенное заполнение поверхности адсорбированным водородом H_{ads} , причем одна его часть захватывается осаждаемым металлом, а другая образует газ по одному из возможных механизмов (электрохимическая десорбция, рекомбинация и др.), в зависимости от электрохимических условий [8]. Водород, включенный в осадок, образует твердый раствор, гидрид или микропузырьки газа (в массиве осадка), а также может находиться в составе органических молекул, которые соосаждаются независимым образом.

Задача о включении водорода отличается от рассмотренных выше задач захвата других примесей тем, что заполнение поверхности в этом случае определяется не только диффузией и адсорбцией, но также электрохимическими условиями РВВ (реакции выделения водорода). Кроме того, в случаях, рассмотренных выше, соосаждение рассматривалось как неравновесный процесс, в то время как в случае водорода

имеет место равновесие между водородом, только что захваченным и находящимся уже внутри фазы металла (H_{abs}) и адсорбированным на поверхности (H_{ads}).

Пусть степень заполнения поверхности растущего металла водородом равна θ ; в отсутствие осаждения имеет место динамическое равновесие $H_{abs} \leftrightarrow H_{ads}$. Константы скорости прямого и обратного процессов перехода k^+ и k^- можно найти из мембранных измерений (см. ниже); как было указано, на эти константы оказывают сильное влияние стимуляторы и ингибиторы наводороживания.

Если же одновременно происходит выделение металла, то возникает дополнительный неравновесный поток водорода внутрь металла — поток захвата. Как и ранее, будем считать его равным $k_{inc}i\theta$; тогда аналогичный анализ показывает, что концентрация водорода в поверхностном слое осадка равна

$$C_d = \theta(k^+ + k_{inc}i)/[(1 - \theta)k^- + i/(nF)]. \quad (11.30)$$

Это значит, что концентрация водорода в осадке C_d отличается от равновесной величины, соответствующей $i = 0$. При этом материал электрода, состав электролита и условия осаждения имеют сильное влияние на данное неравновесное значение.

По окончании электроосаждения часть включенного водорода может выйти из осадка в атмосферу. Этот процесс ускоряется при повышении температуры, и поэтому термическая обработка очень часто используется для удаления водорода из осадка.

Однако водород может переходить из осадка не только в атмосферу, но и в основной металл. Стальная основа, в которой водород имеет высокую диффузионную подвижность, является таким же направлением выхода для водорода, как и внешняя атмосфера. В связи с этим и происходит наводороживание основы.

11.9. НАВОДОРОЖИВАНИЕ ОСНОВЫ: РАЗЛИЧНЫЕ МЕХАНИЗМЫ

Механизмы наводороживания основы могут быть различными: через поры в осадке, путем диффузии через металл осадка и непосредственно из пограничного слоя. Эти три механизма проявляют разную зависимость количества включенного водорода от времени и поэтому их можно различить.

Первая возможность заключается в том, что водород выделяется непосредственно на металле основы на дне пор покрытия и немедленно диффундирует в основу. В этом случае наводороживание наблюдается только на первом этапе электролиза, когда покрытие еще не является сплошным. Водород выделяется как на основе, так и на поверхности покрытия. Эта схема работает обычно до толщины осадка порядка $h_{lim} \approx 0,01$ мм, пока существуют поры, после чего наводороживание прекращается.

В этом случае суммарная плотность тока складывается из трех частей: i_1 — плотность тока осаждения металла, i_2 — плотность тока выделения водорода на осадке и i_3 — плотность тока выделения водорода на основе (в порах покрытия). Эта поверхность примерно экспоненциально уменьшается при росте толщины осадка h , и поэтому третья плотность тока i_3 (о которой идет речь) уменьшается как

$$i_3(h) = i_{3(0)} \exp(-\lambda h), \quad (11.31)$$

где параметр λ зависит от условий осаждения. Разделить указанные три тока экспериментально невозможно, однако для этого можно использовать экспериментальные данные о зависимости ВТ от времени электролиза: ВТ достигает стабильной величины $ВТ_{lim}$, когда все поры закрываются; в этот момент i_3 падает до нуля. Поэтому суммарный объем V включенного водорода (в пересчете на молекулярный газ при нормальных условиях) в этом варианте определяется интегральной величиной $\int i_3(h)dh$ при толщине h , изменяющейся от нуля до предельной величины h_{lim} , соответствующей беспористому осадку. Этот интеграл соответствует всему водороду, включенному в основу, причем можно предположить, что в ходе всего процесса доля включаемого водорода оставалась постоянной. Общий объем поглощенного основой водорода приблизительно обратно пропорционален величине выхода по току $(ВТ)_{lim}$, установившейся к моменту зарастания пор: $V = \text{const} / (ВТ)_{lim}$. Итак, характерной особенностью данного механизма является полное прекращение перехода водорода в основу после достижения некоторой («барьерной») толщины покрытия.

По данной схеме, видимо, происходит наводороживание стали при осаждении на нее цинка из цианидных растворов, не содержащих органических добавок.

Вторую возможность (при которой источником включаемого в основу водорода является водород в осадке) можно рассмотреть, решая уравнение диффузии для водорода в осадке с граничным условием $C_s = 0$ на поверхности основы; это соответствует значительно более высокому коэффициенту диффузии водорода в основе.

В случае быстрой диффузии водорода в покрытие оно практически не тормозит внедрения водорода в основу; главная роль покрытия состоит в этом случае только в генерации атомарного водорода на его поверхности. Но при более медленной диффузии водород постепенно накапливается в покрытии и только позднее начинает проникать в основу, причем процесс наводороживания основы продолжается в течение всего времени осаждения и позже. В этом случае объем водорода в основе в момент окончания электроосаждения можно оценить как: $V = k_1 l g (1 + k_2 t / D)$, где k_1 и k_2 — константы, t — длительность электролиза, D — коэффициент диффузии водорода через покрытие.

Кроме того, некоторое дополнительное количество водорода диффундирует в основу уже после окончания электролиза. Интересно,

что количество этого послеэлектролизного водорода иногда бывает довольно большим, что связано с деструкцией включенных в осадок органических молекул.

Третья возможность определяется диффузией водорода в основу из пограничного слоя осадка. Нередко начальный тонкий слой осадка бывает сильно насыщен водородом; этот слой обладает аномальной растворимостью и подвижностью водорода, причем атомарный водород генерируется и скапливается здесь в начальный период электролиза. Строгое решение диффузионной задачи в данном случае затруднительно, но рассмотрение упрощенного варианта показывает, что при начальной концентрации водорода в слое, равной C_s , объем водорода, перенесенного в основу, составляет к моменту t

$$V \approx C_s [0,5(Dt)^{1/2} - Dt/l], \quad (11.32)$$

где l — величина с размерностью длины, имеющая порядок 1 мкм. Второе слагаемое (по абсолютной величине) представляет собой долю, перешедшую в вышележащий осадок.

Количества водорода в осадке и в основе необходимо каким-то образом измерить. Такие измерения выполняют путем нагрева наводороженных образцов в вакууме (как осадка вместе с основой, так и по отдельности) при непрерывной или периодической регистрации давления водорода в системе. Получаемые данные показывают, что имеется несколько типов включенного водорода: есть более сильно и более слабо связанный водород, которые имеют разные температурные интервалы выхода и соответственно энергии активации диффузии. Еще один метод изучения водорода в покрытиях заключается в их плавлении; этот метод непосредственно дает полное количество водорода.

Прогрев в течение длительного времени (обычно несколько часов) является не только методом исследования количества водорода в осадках и основе, но и методом его удаления, например, из стальных изделий после их цинкования.

11.10. ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕМБРАН

Представляет интерес метод исследования водородопроницаемости тонких мембран, который дает возможность получить значения кинетических коэффициентов поверхностных процессов наряду с коэффициентом диффузии водорода через мембрану. Этот метод [8] состоит в электрохимической генерации водорода на одной стороне мембраны и его электроокислении на другой. При установившемся режиме ток окисления равен потоку диффузии водорода через мембрану. Регистрируя величину этого тока во времени и его зависимость от толщины мембраны и условий генерации, можно найти требуемые параметры процессов.

Поток водорода внутрь мембраны равен $J_+ = k_+ \theta$, где θ — заполнение. Обратный поток равен $J_- = k_- C_{d(1)}(1 - \theta)$, где $C_{d(1)}$ — концентрация водорода в мембране вблизи ее катодной стороны. Разностный поток равен

$$J_1 = J_+ - J_- = k_+ \theta - k_- C_{d(1)}(1 - \theta). \quad (11.33)$$

Поток на анодной стороне мембраны составляет

$$J_2 = k C_{d(2)}, \quad (11.34)$$

где $C_{d(2)}$ — концентрация водорода в мембране вблизи анодной стороны.

Внутри мембраны устанавливается градиент концентрации абсорбированного водорода, приводящий к диффузионному потоку

$$J_3 = (C_{d(1)} - C_{d(2)})/L, \quad (11.35)$$

где L — толщина мембраны. В стационарном состоянии $J_1 = J_2 = J_3$, что после простых преобразований дает

$$J^{-1} = (2 - \theta)/(k_+ \theta) + (k_-/k_+)L/D. \quad (11.36)$$

Это показывает, что, изучая ток ионизации водорода $i = J/F$ на мембранах разной толщины L , можно определить все основные параметры приводимых уравнений. Для этого, вообще говоря, достаточно иметь мембраны двух толщин в силу линейности зависимости $J^{-1}(L)$.

Чрезвычайно интересным было бы изучить таким методом одновременное выделение металла и водорода на входной стороне мембраны.

11.11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный в данной главе адсорбционно-диффузионный механизм соосаждения примесей доказан к настоящему времени для ряда веществ, главным образом путем радиохимических и аналитических измерений в сочетании с контролем электрохимических условий процесса. В основном полученные экспериментальные данные относятся к соосаждению примесей из специально вводимых добавок, включая выравнивающие, блескообразующие и смачивающие, которые дают сравнительно высокие концентрации включений.

Значительно меньше имеется данных о включении примесей из неорганических ионов электролитов. Известно, что сульфидная сера в осадках электроотрицательных металлов может иногда образовываться путем восстановления сульфата, находящегося в растворе. Источником углерода может быть растворенный углекислый газ. Попадающие в раствор взвеси (например, анодного шлама) приводят к загрязнению осадка частицами нерастворимых хлоридов, оксидов и других веществ, переносимых на катод путем электрофореза. Однако во многих случаях включение неорганических ионов определяется их адсорбцией на катоде, и тогда соотношение концентраций включенных

примесей отражает отношение их констант адсорбции и концентраций в растворе. При этом приведенный выше анализ остается в силе.

Нередко наиболее загрязненным (или наводороженным) оказывается слой осадка, непосредственно прилегающий к основе. Это связано с тем, что пока этот слой имеет островковую структуру (вплоть до толщин порядка 1 мкм и более) и имеет повышенную удельную поверхность и пористость, он может сохранять в своих порах адатомы, молекулы и даже небольшие объемы раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кругликов С. С., Долинин Е. Л. *Защита металлов* **5**, 183 (1969).
2. Webb M., Price P., Vermileya D. *Acta Metallurgica* **6**, 524 (1968).
3. Гамбург Ю. Д. *Электрохимия* **16**, 1, 83 (1980).
4. Edwards J. *Trans. Inst. Metal Finishing* **41**, 168 (1964).
5. Edwards J., Levett M. J. *Trans. Inst. Metal Finishing* **41**, 157 (1964).
6. Prall J. K., Schreir L. L. *Trans. Inst. Metal Finishing* **41**, 29 (1964).
7. Raub E. et al. *Metalloberflache* **20**, 62 (1966); **22**, 75 (1968).
8. Devanathan M. A. V., Stachurski Z. *J. Electrochem. Soc.* **111**, 619 (1964).

ТЕХНОЛОГИЯ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ: ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ

Электроосаждение как способ получения покрытий из металлов, сплавов и композитов является уникальным по простоте выполнения, низким затратам и высокой гибкости. С начала XX в. эта техника применялась для осаждения декоративных покрытий, повышения коррозионной стойкости, износостойкости и механической прочности поверхности. За последние 40 лет гальванический метод получил широкое применение в электронике, а успехи в понимании его природы привели к еще более широкому распространению, в частности в нанотехнологии (например, для внутрисхемных соединений в интегральных схемах) и других приложениях. В данной главе рассматриваются материалы, которые осаждают электрохимически, а также области их конкретного применения и способы получения.

12.1. ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ

Выбор материала, из которого наносится покрытие, основывается, прежде всего, на функциональных требованиях, которые к этому покрытию предъявляются; в некоторых случаях выбор однозначен, в других имеются альтернативы. После выбора материала устанавливается необходимая толщина осадка и выбирается технологический процесс для его нанесения.

В данном разделе мы рассмотрим наиболее часто встречающиеся требования к функциональным свойствам гальванопокрытий и удовлетворяющие им материалы.

12.1.1. Декоративные свойства: Au, Ag, Rh, Pt, Ni, Cr, Ni–Sn

Высокими декоративными качествами обладают, наряду с такими металлами, как золото, платина, серебро, родий и их сплавы, также никель, хром и сплавы олово–никель. Последний сплав используют для частичной замены золота в печатных платах (заменяется нижележащая часть золота); для этого осаждают сплавы с высоким содержанием никеля. Хром наносят по никелевому подслою, который, в свою очередь, наносят на поверхность осажденной меди. Такое трехслойное покрытие является самым распространенным из защитно-

декоративных и наносится обычно на различные сорта сталей, хотя может применяться и в случае цинковых сплавов.

12.1.2. Обеспечение возможности пайки и сварки: сплавы Sn, Ni, Cu, Au, Pd

Для обеспечения паяемости поверхности и одновременной защиты различных поверхностей от коррозии широко применяются сплавы олова, главным образом со свинцом, висмутом и/или сурьмой. В последнее время свинец стараются не использовать, однако вводится серебро. Для оптимизации паяемости и температуры плавления используют трех- и четырехкомпонентные сплавы. В случае медной основы могут использоваться также сплавы Sn–Ni.

Покрытия из сплавов, применяемые для улучшения паяемости, должны обеспечивать, наряду со снижением температуры плавления, также и уменьшение склонности покрытия к росту на нем нитевидных кристаллов, которые могут привести к коротким замыканиям при работе устройств. При пайке имеет место локальный нагрев, который может привести к нежелательному эффекту взаимодиффузии металлов покрытия и основы. Во избежание такого процесса применяют никелевый подслоу, препятствующий диффузии нежелательных компонентов, например цинка из латунной основы. С той же целью покрытия оловом и его сплавами наносят по медному подслоу, например, при осаждении на некоторые сорта сталей. Нередко применяется оплавление олова после его осаждения. Для пайки как низкотемпературными, так и высокотемпературными припоями можно применять также никелевые покрытия; никель обеспечивает возможность не только пайки, но и сварки. С этой целью никель (или медь по никелевому подслоу) наносят, в частности, на изделия из молибдена и вольфрама.

12.1.3. Антифрикционные свойства: сплавы на основе Pb и Sn, In, Au

Распространенными материалами для антифрикционных покрытий являются сплавы свинца, содержащие олово (в некоторых случаях также и медь). Для этих целей можно использовать и сплавы Sn–Ni. Такие осадки способны удерживать смазку на поверхности. Покрытия из сплавов свинца, содержащих около 2% других металлов (меди, сурьмы, олова), имеют хорошие антифрикционные характеристики и при этом более высокую износостойкость по сравнению с чистым свинцом. Легирование индием значительно дороже, но такие покрытия могут работать в особо жестких условиях трения. Сплавы свинца с кадмием или цинком обладают высокой стойкостью в маслах, а покрытия из золота пригодны для работы в условиях вакуума. Особый интерес представляют также композиционные покрытия,

содержащие в качестве смазки неметаллические включения дисульфида молибдена.

12.1.4. Защита от коррозии:

Zn, Sn, Cd, Ni, Zn–Ni, Pd, Ag, Ag–Pd, Au

Электрохимически полученные покрытия обеспечивают защиту от коррозии либо анодно (растворяясь вместо металла основы; это иногда называют жертвенным (*sacrificial*) растворением), либо с образованием плотного сплошного слоя, устойчивого против внешней среды. При анодном типе защиты даже сильно нарушенный (несплошной) слой покрытия не допускает локальной коррозии основы.

Важнейшим коррозионно-защитным материалом в гальванотехнике является цинк. В большинстве случаев он является анодом по отношению к материалу основы, т. е. растворяется преимущественно перед основой, защищая ее электрохимически. Даже относительно тонкое покрытие резко замедляет коррозию стали. Вплоть до температуры 70 °С цинк анодно защищает различные стали, причем образуемые продукты коррозии тормозят дальнейший коррозионный процесс и увеличивают время возможной эксплуатации изделия. Для повышения защитных свойств оцинкованную поверхность фосфатируют, пассивируют (*хроматирование*, а в последнее время *хромитирование*) или окрашивают. Повышенную стойкость обеспечивают покрытия из сплавов цинка (Zn–Ni, Zn–Co), которые уже находят некоторое применение, в частности в автомобильной промышленности.

В морских условиях, а также при покрытии высокопрочных сталей предпочтительны кадмиевые покрытия. Кадмий предпочтителен также в условиях контактов с алюминием, а также при необходимости пайки. Однако соединения кадмия довольно токсичны, и поэтому имеется тенденция постепенной замены кадмиевых покрытий более экологичными.

Олово широко используется как стойкое покрытие; оно само по себе является стойким материалом во многих средах, в том числе в присутствии органических соединений (в частности, пищевых продуктов).

Никель, хотя и не защищает сталь электрохимически, в силу собственной высокой коррозионной стойкости и способности образовывать сплошной слой, надежно защищает стальную основу. То же самое можно сказать о таких металлах, как серебро, золото, палладий и другие благородные металлы. Их, а также их сплавы (например, Ag–Pd) используют для защиты меди и ее сплавов.

12.1.5. Электрические контакты и электропроводность поверхности:

Cu, Ag и его сплавы, Au и его сплавы, Pd, Ni, Sn, Sn–Pb

Наиболее широко применяют в качестве электроконтактных материалов серебро и его сплавы, а также палладий и его сплавы.

Сплав медь–олово пригоден для серусодержащих сред. «Твердое золото», т. е. сплавы золота с небольшими присадками кадмия, никеля или кобальта, применяют для слаботоковых контактов. Золото и палладий чаще всего осаждают на серебряный или никелевый подслои, что позволяет экономить благородный металл. Серебро также осаждают поверх никелевого подслоя. В последнее время чаще применяют не чистое серебро, а его сплав с сурьмой, который более стабилен и износостоек. С этой же целью применяют сплав серебра с палладием или чистый палладий, но в случае любых сплавов переходное сопротивление оказывается значительно более высоким.

Неплохие результаты позволяют получить и сравнительно дешевые оловянные покрытия (по никелевому подслою), а при невысоких требованиях к качеству контактов также и цинковые.

Электроосаждение меди уже долгое время широко применяют для изготовления разнообразных токоведущих слоев; в последнее время эта технология используется и для внутрисхемных соединений при производстве больших интегральных схем (микрочипы). Медь обладает высокой электропроводностью и одновременно относительно высокой температурой плавления, что снижает эффекты электромиграции.

Для придания повышенной электрической проводимости поверхности, а также для увеличения стабильности электрических параметров во времени, применяют никель, сплав Sn–Pb, серебро (особенно в случае СВЧ-устройств), палладий, родий. Сплавы золота с 1–1,5% кобальта или никеля имеют повышенную механическую стойкость. Все эти покрытия обычно наносят поверх подслоя из меди и никеля.

12.1.6. Твердость и износостойкость:

Ni, Cr, Ni–W, Ni–B, Ni–P, Rh, сплавы Sn

Высокая твердость характерна для электролитически полученных хрома, никеля, палладия, родия; эти материалы в два и более раз тверже этих же металлов металлургического происхождения, так как электрохимический процесс обеспечивает специфическую микроструктуру. Сплавы никель–вольфрам, никель–молибден, иногда сплавы рения и сплав медь–олово также используют в качестве твердых покрытий. Используются также электрохимические и химические покрытия из никеля, содержащие фосфор и бор, которые придают покрытиям высокую твердость и износостойкость.

Для работы в условиях сильного трения подходящим материалом является хром (в том числе при невысоких нагрузках), а также так называемый молочный хром, т. е. покрытия белого оттенка, а также сплавы олова. С той же целью используют некоторые сплавы олова и никеля.

12.1.7. Обеспечение специальных функциональных свойств

В качестве барьерных (антидиффузионных) слоев обычно применяют никель (толщиной не менее 6 мкм), реже хром (но на него трудно осаждать другие металлы). В микроэлектронике в последнее время широко используют сплавы кобальт–фосфор, а также тройные сплавы на основе Со.

Для получения покрытий с различными магнитными характеристиками применяют разнообразные сплавы железа, кобальта и никеля друг с другом, а также с другими элементами, например кобальт–фосфор. Нужный состав таких сплавов зависит от поставленных требований (коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, прямоугольность петли гистерезиса). Различают магнитомягкие и магнитотвердые покрытия. Мягкие магнитные материалы, характеризующиеся низкой коэрцитивной силой и высокой проницаемостью, это обычно сплавы на основе железа и никеля, а магнитотвердые (с высокими коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью) — на основе кобальта и его сплавов с гексагональной кристаллической решеткой, либо некубические интерметаллиды, типичные примеры которых — тетрагональные структуры Fe–Pt или Co–Pt.

Для обеспечения антифрикционных свойств и свинчиваемости резьбовых деталей используют цинковые покрытия, сплавы Zn–Ni с невысоким содержанием никеля, а также олово и сплавы Ni–Sn. Такие покрытия одновременно являются и защитными. Реже используются кадмиевые и серебряные покрытия (кадмиевые — из-за токсичности, серебряные — из-за высокой стоимости).

В качестве специальных покрытий можно отметить применение меди для защиты стали от науглероживания при цементации, применение олова для защиты медных проводов от химического действия серы (из резиновой изоляции) и для защиты стали от азотирования. Медь иногда осаждают на сталь перед механической вытяжкой (для увеличения пластичности), а также для улучшения притирочных свойств поверхности.

Особыми оптическими свойствами обладают покрытия из серебра, хрома, родия, никеля, получаемые из специально разработанных растворов. Такие покрытия бывают двух типов: отражающие — зеркальные и, наоборот, поглощающие — черные. Самым высоким коэффициентом поглощения света обладают черные хромовые покрытия, самым высоким коэффициентом отражения — серебряные.

Наряду с этим существует и много других специальных типов покрытий; например, некоторые виды покрытий из платины и ее сплавов с палладием обладают особыми каталитическими свойствами, свинец защищает изделия в атмосферах, содержащих соединения серы, железо применяют для восстановления изношенных деталей

машин, что одновременно обеспечивает высокие механические характеристики.

12.2. ТОЛЩИНА ПОКРЫТИЙ

Установление необходимой толщины покрытия или слоев, из которых оно состоит, является важным этапом при разработке всего технологического процесса.

В этом смысле необходимо различать среднюю толщину покрытия и его минимальную толщину. В то время как предварительный расчет толщины, по закону Фарадея, дает среднюю величину, на деле наблюдается существенная неоднородность: толщина, много меньшая средней, имеет место в углублениях покрываемого изделия и в местах, удаленных от анода (или повернутых в ванне в сторону от анода). Поэтому необходим контроль толщины после нанесения покрытия — либо посредством какого-либо толщиномера, либо химическим методом.

Если речь идет о коррозионно-стойком покрытии, то его необходимая толщина зависит от предполагаемых условий эксплуатации. При сравнительно легких условиях эксплуатации достаточно нанести покрытие толщиной 10 мкм, так как именно при такой толщине покрытие в обычных условиях становится почти беспористым (более тонкие покрытия имеют сквозные поры, в которых может начаться коррозия основного материала). В случае применения барьерного подслоя никеля минимальная толщина подслоя составляет 6 мкм. Для декоративных покрытий из благородных металлов, а также хрома, чаще всего достаточна толщина 3 мкм, а иногда 1 мкм или даже 0,3 мкм (для снижения стоимости покрытия).

В случае более жестких условий (коррозионная атмосфера, трение, повышенная температура и влажность) толщину покрытия повышают до 20–25 мкм (включая подслоя), а для работы в особо жестких условиях — до 30–40 мкм и более. В этих случаях необходимо учитывать изменение размера деталей (изделий) после осаждения покрытий.

Наконец, следует предупредить, что толстые покрытия не всегда лучше более тонких, так как из-за высоких механических напряжений в покрытии могут появиться микротрещины.

12.3. ВЫБОР ТИПА ЭЛЕКТРОЛИТА

Как правило, имеется несколько типов растворов и технологических процессов, позволяющих нанести нужное покрытие, поэтому возникает вопрос выбора. Общих правил здесь нет, поэтому ограничимся несколькими типичными примерами.

При выборе раствора, например, для цинкования, следует исходить из того, что кислые электролиты обеспечивают высокую скорость процесса, позволяя быстро получать толстые покрытия; однако

они пригодны только для изделий простой конфигурации, так как имеют низкую рассеивающую способность (РС). С этой точки зрения значительно лучшими являются цианидные электролиты, которые пригодны и для изделий со сложным профилем; однако эти растворы имеют высокую токсичность. Аммиакатные растворы также имеют высокую РС и довольно высокий выход по току; их еще недавно широко применяли для покрытия крепежных изделий. Щелочные растворы — как цианидные, так и в особенности бесцианистые — содержат органические добавки, в присутствии которых наблюдается повышенное наводороживание стальных изделий.

При никелировании с целью получения барьерного слоя (подслоя под серебро, золото, палладий, сплавы олова и др.) наиболее подходящими являются сернокислые электролиты без органических добавок. Получаемые из них покрытия являются довольно чистыми, имеют невысокие внутренние напряжения, но не имеют декоративного вида. Для предварительного нанесения тонкого слоя никеля на коррозионно-стойкие стали, а также для активирования поверхности никелевого подслоя лучше использовать разбавленные хлоридные растворы. Сульфаматные растворы никелирования дают осадки хорошего качества при высокой скорости осаждения, покрытия имеют очень низкие напряжения, пригодны для пайки, сварки и механической доводки, однако на их поверхности особенно легко образуется пассивная пленка. Электролиты, разработанные специально для получения декоративных никелевых покрытий, содержат добавки сахарина, бутиндиола и других органических веществ. Покрытия из них бывают зеркально-блестящими, однако они имеют повышенную пористость, плохо паяются и свариваются, имеют пониженное сцепление с основой, плохо переносят механические нагрузки и поэтому непригодны, например, для пружин.

В других случаях выбор электролита может быть обусловлен просто отсутствием тех или иных реактивов либо экологическими соображениями.

Достоинства и недостатки конкретных технологических процессов подробно описаны в следующей главе. При выборе процесса следует прежде всего руководствоваться материалами этой главы, а также гл. 14, где рассмотрены свойства покрытий, получаемых при различных условиях.

12.4. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

Очистка поверхности перед нанесением покрытия содержит ряд операций, необходимых для удаления жировых загрязнений и оксидов, которые могут резко ухудшить сцепление покрытия с основой и его внешний вид.

Покрытие можно наносить только на чистую поверхность металла. В реальных условиях она загрязнена главным образом смазками

и оксидами, количественный и качественный состав которых зависит от предыстории покрываемого изделия. В частности, после термической обработки поверхность покрывается окалиной, которую также необходимо удалить.

Очистка поверхности начинается с ее обезжиривания, которое может быть химическим или электрохимическим.

Химическое обезжиривание. Сначала для этого используют органические растворители — хлорированные или фторхлорированные углеводороды, чаще всего тетрафторэтилен или перхлорэтилен, к которым иногда добавляют стабилизирующие присадки, а также этанол, парафин и четыреххлористый углерод. При этом не следует поднимать температуру выше 60 °С; кроме того, следует принять меры по защите от воспламенения этих горючих веществ. В трихлорэтилене не следует обезжиривать алюминиевые и магниевые сплавы; для них используют тетрахлорэтилен. На этом этапе удаляются те соединения, которые не омыляются при действии щелочей.

Следующим этапом является щелочное обезжиривание. Обезжиривающее действие щелочных растворов основано на омылении жиров, т. е. их превращении в растворимые мыла. Этот процесс обычно производится в растворах, которые содержат углекислый натрий (соду), тринатрийфосфат (или пиррофосфат натрия), жидкое стекло (метасиликат натрия), натриевую щелочь (гидроксид натрия NaOH), а также органические поверхностно-активные добавки (ПАВ). При составлении раствора щелочь растворяют в последнюю очередь, добавляя ее понемногу. В зависимости от содержания NaOH растворы могут быть сильно-, средне- и слабощелочными (в случае сплавов алюминия и цинка щелочь следует вообще исключить или вводить в концентрации не более 1 г/л). Достаточно универсальным является раствор, содержащий 10 г/л щелочи, 40 г/л кристаллической соды и 40 г/л тринатрийфосфата. Длительность химического обезжиривания зависит от степени загрязнения и составляет для сталей 5–30 мин, для цветных металлов — от нескольких секунд до 5 мин, рабочая температура около 70 °С. Наилучшие результаты получаются при наложении ультразвука (0,5–3 Вт/см², частота 20–30 кГц).

Электрохимическое обезжиривание (как катодное, так и анодное) очень эффективно и часто применяется, наряду с химическим и в тех же растворах (за исключением силиката натрия). В этих процессах на поверхности выделяются газы — соответственно водород и кислород, причем их пузырьки, отделяясь от поверхности, захватывают примеси, переводя их в раствор. Электрохимическое обезжиривание проводят при температуре около 70 °С и плотности тока 3–6 А/дм². Длительность катодного обезжиривания 1 мин, анодного 5–20 с (в случае стали 4–5 мин).

При анодном обезжиривании может произойти частичное окисление поверхности (в случае олова, цинка или хрома — и их растворение, поэтому указанные металлы анодно обезжиривать не следует), а при

катодном — на поверхности могут осесть следы металлов, содержащихся в растворе. Недостатком катодного обезжиривания является и возможность наводороживания стальной основы. Поэтому сталь лучше обезжиривать только анодно, а цветные металлы — катодно, с последующим кратким переключением на анод.

В растворы обезжиривания добавляют смачиватели, которые значительно улучшают моющую способность этих растворов, препятствуя слипанию мелких капелек жира в моющем растворе. Оптимальная концентрация этих поверхностно-активных веществ примерно 1 г/л. Выпускаются также специальные обезжириватели, в присутствии которых возрастает маслосъемность растворов, т. е. они дольше сохраняют работоспособность. В случае образования большого количества пены в растворы дополнительно вводят пеногасители.

12.5. ТРАВЛЕНИЕ

Оксидные и некоторые другие находящиеся на поверхности металла соединения не удаляются при обезжиривании. Поскольку, как и органические загрязнения, они могут резко ухудшить сцепление покрытия с поверхностью (а иногда и затруднить сам процесс выделения металла), их удаляют путем травления поверхности в достаточно агрессивных растворах.

Характер обработки поверхности с целью удаления оксидных пленок (травление), а также активирования поверхности перед нанесением покрытия сильно зависит от материала основы — в большей степени, чем процесс обезжиривания. Тем не менее можно отметить, что все эти растворы содержат в качестве важнейших компонентов либо смеси кислот (серной, соляной, азотной, фосфорной, плавиковой), либо щелочь — гидроксид натрия. Предпочтительны кислые растворы, однако щелочные можно применять для предварительной обработки (разрыхления оксидного слоя) сильно окисленных поверхностей.

Кроме того, для добавления к травильным растворам выпускаются довольно разнообразные присадки, которые проявляют ингибирующие свойства (существенно уменьшают скорость растворения металла, не влияя на скорость удаления оксида) и снижают расход травящего раствора. Эти вещества (типа ПБ-5 и др.) следует добавлять в соответствии с рекомендациями производителя.

Травление сплавов железа. Обычно для снятия окалины и поверхностных пленок с поверхности обычных сталей и чугуна применяют растворы серной и соляной кислот, к которым добавляют ингибиторы, замедляющие подтравливание основного металла. Достаточен раствор 100–150 г/л серной кислоты. Иногда к нему приходится добавлять 50–70 г/л азотной кислоты. Для менее жесткого травления к раствору H_2SO_4 добавляют ингибитор КИ-1 (5 г/л) и 150 г/л поваренной соли или 1 г/л иодистого калия. Травление ведется при нагревании

раствора до 60 °С. Длительность травления может достигать десятков минут.

При травлении обычно образуется шлам, который иногда удаляют механически, но возможно и химическое удаление в смеси серной и азотной кислот (по 80 г/л) при комнатной температуре или слабом нагреве.

В случае коррозионно-стойких сталей часто приходится сначала разрыхлять слой оксида перед его снятием. Разрыхление проводится в растворе 200 г/л серной кислоты при 50–70 °С в течение 30–40 мин. Дальнейшее травление можно вести при комнатной температуре в смеси серной и азотной кислот (по 100 г/л) с добавкой 20 г/л плавиковой кислоты или фторида натрия.

Травление меди и ее сплавов. Предварительное травление меди и ее сплавов (после термообработки или хранения) осуществляют в растворе 200–300 г/л серной кислоты при 50–70 °С. Последующее матовое травление поверхности ведется при комнатной температуре сначала в растворе 700 г/л нитрата аммония (или нитрата натрия), а затем — без промывки — в растворе 700 г/л серной кислоты либо 1300 г/л ортофосфорной кислоты в течение 15–20 мин. Для блестящего травления используют раствор, содержащий 1000–1100 г/л серной кислоты и 250–300 г/л нитрата аммония. Вместо нитрата аммония можно добавить 50 г/л азотной кислоты и 10 г/л поваренной соли. Хорошим составом для травления медных сплавов является раствор, содержащий 100 г/л серной кислоты и 50 мл/л перекиси водорода. Более жесткое травление можно осуществить в смеси одинаковых объемов серной кислоты, азотной кислоты и воды.

Детали из алюминия и его сплавов. Можно травить в растворе 60 г/л едкого натра при 40–50 °С, причем к растворам добавляют агар-агар (как ингибитор травления), а также 2–3 г/л глюконата натрия (для повышения растворимости образуемых солей). Алюминиевые сплавы с высоким содержанием кремния лучше травить при 70 °С в растворах, содержащих 50–150 г/л HF и 400–800 г/л азотной кислоты (оптимальное соотношение компонентов зависит от состава сплава).

Детали из цинкового литья. Достаточно травление в разбавленной (20 г/л) серной кислоте в течение 1–2 мин.

Магниево-алюминиевые сплавы. Травление проводят при 20–30 °С в растворах азотной кислоты (50–100 г/л), а шлам удаляют в растворе хромовой (или плавиковой) кислоты.

Свинцовые сплавы и припой. Лучше всего травить в разбавленной (1:4) плавиковой или (1:10) борфтористоводородной кислоте.

Молибден, вольфрам и сплавы на их основе. Травятся в подогретом растворе 70 г/л серной и 70 г/л азотной кислот с добавлением небольшого количества фторида (5–6 г/л).

Титановые сплавы. Травление проводят в концентрированных растворах серной кислоты (до 1000 г/л) как при комнатной темпе-

ратуре, так и при нагревании. В раствор можно добавить 30–40 г/л поваренной соли и/или фторида натрия. Если оксидную пленку на титане предварительно обработать (разрыхлить) в очень горячем щелочном растворе (600 г/л гидроксида натрия и 200 г/л нитрата натрия) или в расплавленной щелочи, то травление можно проводить в более разбавленном растворе (120 г/л серной и 70–80 г/л плавиковой кислот). Еще один способ обработки титана заключается в травлении его поверхности в смеси 200 г/л азотной и 10 г/л плавиковой кислот (20–25 °С, 1 мин). Затем производится промывка холодной водой и обработка в течение 20 мин при 50 °С в растворе 550 г/л серной и 250 г/л соляной кислот.

В настоящее время имеется довольно много коммерческих предложений для всех перечисленных процессов. Кроме того, опубликованы специализированные справочники, в которых обсуждаемый вопрос рассматривается более детально [1].

12.6. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ

В качестве дополнительной подготовки поверхности применяют электрохимическое полирование, цинкатную обработку и декапирование, или активирование.

Основным компонентом растворов для электрополирования является фосфорная кислота (900–1200 г/л), к которой добавляют хромовый ангидрид (50–70 г/л) и серную кислоту (250–500 г/л). Желательно, чтобы содержание воды в растворе не превышало 20% по массе. В таких растворах можно при температуре 60–70 °С анодно полировать и сталь, и сплавы меди, и сплавы алюминия. При правильном подборе условий (анодной плотности тока и температуры) поверхность за несколько минут приобретает гладкость и блеск, причем особенно хорошо сглаживаются шероховатости с малым шагом. Анодная плотность тока при этом составляет 10–30 А/дм², но процесс лучше контролировать не по плотности тока, а по напряжению на ванне, которое в каждом конкретном случае можно подобрать опытным путем. Длительность процесса до 10 мин. Иногда полезно применять прерывистый ток (с интервалами между импульсами 20–30 с).

Катоды при электрополировании используют свинцовые, алюминиевые или из нержавеющей стали.

Механизм образования блестящей поверхности при электрополировании сходен с механизмом блескообразования в катодных процессах. Основную роль при этом играет вязкая приэлектродная пленка, затрудняющая отвод продуктов растворения от поверхности анода в глубину раствора.

Для обеспечения сцепления толстого покрытия из какого-либо металла с основой из алюминиевых и магниевых сплавов производится операция предварительного контактного выделения очень

тонкого слоя цинка (так называемая цинкатная обработка). Для этой цели применяют щелочные цинкатные растворы. Раствор для алюминиевых сплавов содержит 10 г/л NaOH, 5 г/л ZnO и 10 г/л сегнетовой соли; длительность процесса 2 мин при комнатной температуре. Чистый алюминий требует более концентрированных щелочных растворов, к которым добавляют отдельно приготовленный раствор сульфата цинка. Окончательный раствор содержит 120 г/л NaOH и 40 г/л ZnSO_4 . В данном случае адгезия зависит от размеров зерен формируемой цинковой пленки: желательно получение слоя из мелких зерен. Имеются и электролиты (например, фторидсодержащие), позволяющие непосредственно наносить покрытия на алюминиевые сплавы и другие основы без предварительной обработки.

Имеется и много специальных методов обеспечения электроосаждения на непроводящие поверхности, главным образом, на полимерные материалы. Эти методы преимущественно используют окислительное травление в кислых растворах для получения поверхности с определенной шероховатостью с последующим химико-каталитическим осаждением никель-фосфорного сплава или меди для получения электропроводного поверхностного слоя. После этого выполняется обычное электроосаждение. Детали подобных методов выходят за рамки данной книги и описаны, в частности, в [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Modern Electroplating. M. Schlesinger, M. Paunovic (Ed.) — J. Wiley, 2000.
2. Mohler J. B. Electroplating and Related Processes. — Chemical Publishing Co., 1969.

ТЕХНОЛОГИЯ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ: ЭЛЕКТРОЛИТЫ И ПРОЦЕССЫ

Из водных растворов удастся получить осадки многих металлов и сплавов, включая большую часть переходных металлов, ряд редких и драгоценных металлов. Основной список включает элементы с номерами 22–32, 40–52 и 74–83, причем такие металлы, как ванадий, цирконий, вольфрам и молибден, наряду с неметаллами бором и фосфором, могут осаждаться только совместно с другими металлами (главным образом, группы железа). Неметаллы (например, сера и селен) могут осаждаться в виде твердых растворов с металлами или включаться в покрытия в виде сульфидов (селенидов). Наиболее активные металлы не могут быть выделены из водных растворов вследствие их сильно отрицательного окислительно-восстановительного потенциала; при попытке выделить их на катоде происходит разложение растворителя, и необходимый потенциал не достигается. Поэтому в подобных случаях практикуется осаждение из расплавленных сред.

Выбор оптимального процесса электрохимического осаждения конкретного металла или сплава в высокой степени зависит от устойчивости соответствующих электроактивных частиц в растворе. В данной главе описаны наиболее распространенные в практике процессы получения функциональных или декоративных покрытий металлами или сплавами. Каждый раздел, посвященный определенному металлу и его сплавам, структурирован следующим образом: сначала обсуждаются свойства материала, его преимущества и недостатки, затем приводятся составы соответствующих растворов и описываются способы их приготовления, излагается механизм процесса (если он твердо установлен) и, наконец, приводятся различные практические рекомендации к осуществлению данных процессов. Нижеследующее изложение не является исчерпывающим, и для дальнейшего более глубокого знакомства с конкретными процессами мы отсылаем читателя к специальным источникам.

13.1. ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

13.1.1. Свойства и области применения медных покрытий

Медь широко применяется в технологии электроосаждения — как в качестве подслоя под другие металлы, так и для электрических

схем и в гальванопластике. Медь наравне с серебром применяется как электропроводящий слой. Недавно медь стали применять для замены напыленного алюминия в полупроводниковой технике (внутрисхемные соединения). Применение меди как подслоя обусловлено ее относительно невысокой стоимостью и, кроме того, тем, что медные покрытия наносятся на многие основы, не создавая трудных технологических проблем. Поэтому медь является одним из основных компонентов двух-, трех- и полислоистых покрытий. Медные покрытия легко заращивают (исправляют) имеющиеся дефекты поверхности основы — царапины, углубления, канавки. Большинство процессов выделения меди характеризуются высоким выходом по току.

13.1.1.1. Достоинства

1. Медь имеет самую высокую, наряду с серебром, удельную электропроводность и теплопроводность, пригодна для изготовления печатных плат, волноводов СВЧ, любых электрических соединений.
2. Экологически медь сравнительно безопасна; обработка сточных вод проста, и большая часть меди может быть возвращена в цикл.
3. Медь незаменима в качестве компонента многослойных покрытий, особенно медь–никель–хром.
4. Имеет низкие внутренние напряжения, допускает получение ненапряженных покрытий большой толщины, например для гальванопластики.
5. Медь очень хорошо полируется, легко деформируется, пластична, она пригодна для различных видов механической обработки, переносит глубокую вытяжку и развальцовку.
6. Непосредственно после осаждения легко паяется.
7. Медные покрытия имеют высокое сцепление почти со всеми металлами.
8. Как локальное покрытие предохраняет сталь от науглероживания при цементации.

13.1.1.2. Недостатки

1. Покрытия имеют ограниченную химическую стойкость, в том числе в обычной атмосфере, не обеспечивают электрохимической защиты. Как самостоятельное защитно-декоративное покрытие медь может применяться только с последующим нанесением лака.
2. Медь легко диффундирует из покрытия в другие металлы, поэтому требует нанесения барьерных слоев, особенно при эксплуатации в условиях высоких температур.
3. Покрытия, хотя и пригодны под пайку, с припоями могут образовывать интерметаллиды, ухудшающие паяемость.

4. Медь нестойка в контакте со многими органическими веществами.
5. Мало подходит для герметичных соединений, например для покрытия сварных швов.

В соответствии с этими свойствами медные покрытия наиболее широко используют как электропроводящий материал, подслоя для нанесения других металлов и как материал для гальванопластики. Кроме того, медь наносят на стальные изделия перед их механической вытяжкой для увеличения пластичности. В полиграфической промышленности медью покрывают валы для глубокой печати. При производстве печатных плат медь применяется как основной токонесущий слой.

13.1.2. Составы растворов для осаждения меди

Широко распространены три типа растворов для меднения: кислые (сульфатные), щелочные (цианидные, реже нецианидные) и дифосфатные (пирофосфатные). Растворы на основе этилендиамина, а также аммиакатные, фторборатные, нитратные и др. по разным причинам используют значительно реже. Цианидные электролиты ранее были наиболее распространенными, но начиная с 1970-х гг. они постепенно вытесняются (как токсичные). Наиболее распространенные составы представлены в табл. 13.1.

Как видно из таблицы, меднение можно производить при плотностях тока $8\text{--}100\text{ мА/см}^2$. При этом в случае комнатной температуры и в отсутствие перемешивания допустимы плотности тока $8\text{--}20\text{ мА/см}^2$, в то время как при перемешивании и повышенной температуре — вплоть до 100 мА/см^2 , что соответствует скорости наращивания 2 мкм/мин и более. В ряде случаев отмечалось положительное влияние различных импульсных токовых режимов. Ванны имеют высокий выход по току (ВТ), а некоторые из них — относительно хорошую рассеивающую способность (РС).

Кислые электролиты меднения недороги, просты по составу, устойчивы и легко контролируются, имеют высокий ВТ и обеспечивают высокую плотность тока. В то же время их РС невысока вследствие низкой поляризуемости. Кислые электролиты непригодны для непосредственного осаждения меди на электроотрицательные металлы, в том числе на изделия из стали и цинкового литья, так как не препятствуют процессам химического вытеснения и поэтому не обеспечивают сцепления. В сульфатные растворы нередко вводят блескообразующие добавки. Выделяется медь при потенциале около нуля вольт.

Ванна № 1 является довольно универсальной. Ее можно применять и для декоративного меднения (с добавлением специальных блескообразователей). Ванны № 2 и 3 наиболее пригодны для осаждения на печатные платы, причем ванна № 3 обеспечивает скоростное

Таблица 13.1

Растворы для осаждения меди

№	1	2	3	4	5	6
Компоненты (г/л), условия	—	—	—	—	—	—
Сульфат меди ($5\text{H}_2\text{O}$)	180–240	50–80	90–130	100–120	—	—
Цианид меди	—	—	—	—	14–18	70–90
Серная кислота	50–60	160–220	190–250	—	—	—
Пирофосфат калия	—	—	—	250–300	—	—
Цианид натрия	—	—	—	—	28–35	90–120
Гидроксид натрия	—	—	—	—	—	40–45
Карбонат натрия	—	—	—	—	15–20	—
Ортофосфат калия	—	—	—	40–60	—	—
Хлорид, ppm	30–80	30–80	40–80	—	—	—
Нитрат	—	—	—	— 5–10	—	—
Оксалат	—	—	—	20–25	—	—
Аммиак	—	—	—	1,5–3	—	—
Температура	20–40	20–35	25–40	45–55	45–55	55–70
pH	—	—	—	8–9	11	—
Плотн. тока, mA/cm^2	20–100	10–40	40–100	10–30	8–25	30–80

осаждение при интенсивном перемешивании. Для непосредственного меднения алюминия и его сплавов можно использовать раствор № 3 с добавкой 2 г/л фторида аммония или калия.

Высокая концентрация серной кислоты повышает электропроводность растворов, улучшая РС, особенно при сравнительно низкой концентрации ионов меди и при добавлении 1 г/л нитрата калия. При низкой концентрации серной кислоты (менее 50 г/л) возникает опасность выпадения основных солей меди в результате гидролиза. Ионы хлорида (до 80 ppm) снижают анодную поляризацию, препятствуют образованию полос на покрытии и развитию высоких внутренних напряжений. Хлорид необходим также для обеспечения действия блескообразующих добавок. В более высоких концентрациях

его присутствие может оказаться вредным. РС сульфатных растворов составляет 8–12%, в присутствии добавок до 18%.

Цианидные электролиты обладают значительно более высокой РС по сравнению с кислыми (26–32%) и, кроме того, пригодны для непосредственного осаждения меди на разные сорта стали и другие активные металлы. Контроль растворов, однако, существенно сложнее, а рабочая плотность тока ниже. Главный недостаток этих растворов состоит в их токсичности, в силу чего работа с ними требует осторожности, а обработка сточных вод является более дорогостоящей. Ванны содержат избыток цианид-ионов (так называемый «свободный цианид»). В цианидные растворы иногда добавляют до 1 г/л тиосульфата натрия или до 7 г/л сульфита натрия. Вместо цианида натрия можно использовать цианид калия. Потенциал выделения меди до $-1,5$ В.

В нецианистых щелочных электролитах применяют другие комплексы, заменяющие цианид. Такие растворы работают при более низких рН (примерно 8–9 вместо 11 в цианидных растворах).

Ванна № 5 применяется для нанесения тонких (до 2,5 мкм), хорошо сцепленных с основой покрытий на сталь или цинковые сплавы, с целью дальнейшего осаждения как меди, так и других металлов. Ванна обладает высокой РС и отличной кроющей способностью, она универсальна и может применяться и для получения более толстых покрытий. Ванна № 6 имеет самый высокий ВТ среди цианидных растворов и обеспечивает высокую скорость осаждения.

Пирофосфатные электролиты меднения (ванна № 4) используются главным образом в технологии печатных плат, иногда для замены цианидных растворов при осаждении на сталь, а также в гальванопластике (электроформинге). Осадки из этих растворов обладают высокой пластичностью, РС высока (18–24%), но скорость осаждения относительно мала. Растворы являются умеренно щелочными и обязательно содержат избыток $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ («свободный» пирофосфат) наряду с ортофосфатом (до 60 г/л), нитратом аммония и оксалатом в качестве буферной добавки. Некоторые растворы этого типа содержат также сульфосалицилат (20 г/л), иногда вводят до 20 г/л лимонной кислоты и 0,02 г/л селенита натрия.

13.1.3. Осаждение меди на соединительные линии в полупроводниках

С 1997 г. осаждение меди получило применение для металлизации внутрисхемных соединений (*interconnects*) в полупроводниковых чипах в так называемой технологии *ULSI* (сверхбольшие интегральные схемы, или СБИС) и для покрытия стенок отверстий в многоуровневых интегральных схемах и при сборке. Электроосаждение меди заменило в этой технологии напыление алюминия, поскольку при определенных размерах и при высокой плотности

алюминий оказался недостаточно устойчив к электромиграции. В то же время электроосаждение оказалось оптимальной технологией для заполнения канавок, имеющих размер около 30 мкм при высоком отношении глубины к ширине. Такой процесс называют *damascene*, название восходит к старинной технике изготовления многослойных металлических изделий («дамасская сталь»). Процесс *damascene* отличается от обычного осаждения с применением масок тем, что вначале осаждением из пара (PVD) наносится очень тонкий, но сплошной медный слой (*seed layer*) на поверхность с рисунком, после чего гальванически осаждается медь, которая равномерно заполняет канавки, и наконец избыточный металл химико-механическим методом сполировывается (удаляется).

При этом процесс электроосаждения меди должен обеспечить заполнение очень небольших и относительно узких канавок без образования пустот, что достигается применением новых составов, обеспечивающих более быстрое осаждение на дне канавки по сравнению со стенками (так называемый *суперконформный рост*). К настоящему моменту предложено несколько составов для суперконформного роста. Основной тип таких растворов представляет собой сульфатный электролит с избытком серной кислоты, содержащий три типа добавок: полиэтиленгликоль (ПЭГ), который известен как замедлитель восстановления меди (1), бис(3-сульфопропил)-дисульфид (СПС), ускоряющий процесс (2), и ионы хлорида, которые при взаимодействии с ПЭГ образуют на поверхности слой, ингибирующий рост осадка (3). В результате конкурирующей адсорбции этих веществ СПС преимущественно адсорбируется на поверхностях с высокой кривизной, ускоряя локальное выделение меди, что обеспечивает заполнение канавки.

В последнее время эта технология (с небольшими изменениями) применяется для изготовления медных токонесущих линий в канавках с большей шириной и повышенным отношением глубины к ширине.

13.1.4. Приготовление и очистка растворов

Сульфатные растворы готовят следующим образом. В воде, взятой в количестве около $\frac{2}{3}$ от необходимого объема электролита, растворяют серную кислоту (добавляя ее понемногу и при непрерывном перемешивании). Раствор при этом сильно нагревается. Затем к раствору добавляют необходимое количество пятиводной сернокислрой меди (медного купороса) и после ее растворения доливают воду до заданного объема. Полученный раствор очищают активированным углем, который добавляют из расчета 2–3 г/л. Раствор с углем перемешивают в течение 1–2 ч, после чего фильтруют и затем прорабатывают при катодной плотности тока 1 А/дм².

Для приготовления *цианидных* электролитов сначала растворяют цианистый натрий (или калий), после чего при перемешивании

и нагревании в том же растворе растворяют цианистую медь. Другие способы крайне нежелательны: цианид меди плохо растворим в воде, и, кроме того, во избежание образования ядовитой синильной кислоты электролит должен быть щелочным. Раствору дают отстояться и переливают его в рабочий электролизер, куда добавляют остальные компоненты в порядке их перечисления в рецептуре. Полученный раствор доводят до нужного объема, очищают активированным углем (достаточно перемешивание с 2 г/л угля в течение 30 мин с последующей фильтрацией) и прорабатывают при плотности тока не выше 0,3 А/дм². Длительность проработки во всех случаях определяется качеством получаемых пробных покрытий. Проработку периодически повторяют в процессе эксплуатации ванны.

Более сложным является процесс приготовления *пирофосфатного* электролита. Сначала отдельно растворяют в небольших количествах воды пятиводную сернокислую медь и пирофосфат калия (примерно $\frac{2}{3}$ по массе от массы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и сливают вместе эти два раствора. При этом выпадает осадок пирофосфата меди, которому дают отстояться. Раствор сливают декантацией, а осадок несколько раз промывают горячей водой. Такой свежееосажденный пирофосфат меди легко растворяется в отдельно приготовленном растворе остальной части пирофосфата калия. Затем в полученный электролит вводят остальные компоненты (в виде растворов) и доводят объем до заданного. При необходимости корректирования pH пользуются пирофосфорной кислотой или 15–20%-м раствором гидроксида калия. Раствор можно готовить и из пирофосфата натрия, но это менее желательно по причине его худшей растворимости.

13.1.5. Механизм и кинетика осаждения

При осаждении меди из сульфатных растворов выделение металла происходит из гидратированных ионов Cu^{2+} в две стадии: $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$. Медленной является первая стадия; стандартная плотность тока обмена для нее составляет примерно $2 \cdot 10^{-3}$ А/см², в то время как вторая стадия в тысячу раз быстрее. Растворы всегда содержат некоторое количество однозарядных ионов меди, которые образуются и при растворении анода и по реакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^+$, когда раствор на основе двухзарядных ионов контактирует с металлической медью. При повышении температуры это равновесие смещается вправо, т. е. концентрация однозарядной меди в горячих растворах выше. Определенную роль в процессах меднения из сульфатных растворов играют ионы хлорида, которые обычно вводят (как было указано выше, до 80 ppm, особенно в растворы с блескообразователями). В присутствии этих ионов однозарядная медь стабилизируется на поверхности электрода, и выделение меди ускоряется в результате последовательного протекания процессов $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}_{\text{ads}}^- + e = \text{CuCl}_{\text{ads}}$ и затем $\text{CuCl}_{\text{ads}} + e = \text{Cu} + \text{Cl}^-$.

Разряд меди в цианистых электролитах происходит, в зависимости от плотности тока, из частиц CuCN или из ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. Медь в этих частицах однозарядна, следовательно, ее электрохимический эквивалент в цианидных растворах вдвое выше по сравнению с сульфатными. Поэтому скорость выделения металла (даже с учетом пониженного выхода по току) при той же плотности тока оказывается большей по сравнению с сульфатными растворами. Сходный эффект имеет место также при образовании комплекса меди с тиомочевинной. Стандартная плотность тока обмена в цианидном растворе относительно низка (около 10^{-4} А/см²), а тафелевский наклон выше, чем в кислых растворах; оба эти эффекта приводят к более высокой катодной поляризации, в дополнение к смещению равновесного потенциала в отрицательном направлении.

В случае пирофосфатных растворов вероятные катодные процессы это разряд пирофосфатных комплексов двухзарядной меди $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ и $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$.

13.1.6. Особенности процессов, аноды, добавки. Удаление покрытий низкого качества

В зависимости от характера покрываемых объектов цианидные растворы не всегда применимы вследствие их высокой щелочности, а сульфатные — напротив, из-за высокой кислотности, а также из-за возможности контактного вытеснения меди активным металлом основы. Недостатком нейтральных или слабощелочных дифосфатных растворов является их низкая производительность.

Цианидные растворы содержат карбонаты — либо вводимые в момент приготовления, либо образованные при эксплуатации ванн в результате гидролиза и анодного окисления цианида, а также атмосферной карбонизации. Карбонат является буфером; его максимально допустимая концентрация составляет около 100 г/л. При более высокой концентрации карбонат следует удалять либо путем добавления гидроксида бария, либо сильным охлаждением (только для электролитов с цианидом натрия) в отдельном сосуде.

Крайне желательным является перемешивание (механическое, воздушное или ультразвуковое в случае кислых и пирофосфатных ванн, механическое в случае цианидных). Для удаления органических загрязнений как из щелочных, так и из кислых растворов, необходима периодическая обработка активированным углем или пероксидом водорода. Требуется, кроме того, фильтрация (1–2 оборота в час) и периодическая проработка при низкой плотности тока (0,3–1 мА/см²) для удаления посторонних металлических ионов.

Анодные процессы в электролитах меднения, как правило, не создают значительных проблем, в особенности при использовании фосфорсодержащих (до 0,06% Р) анодов. Добавление фосфора улучшает механические свойства анода и препятствует отделению от

его поверхности мелкого медного порошка. Соотношение площадей анода и катода (и соответственно плотностей тока i_c/i_a) обычно составляет от 4:1 до 1,5:1. В кислых растворах поверхность анодов может покрыться темной пленкой оксида, которая не влияет на анодное растворение и притом полезна для работы добавок. Наиболее вредными примесями в анодах являются Sn и Bi: их концентрации не должны превышать 0,0001%. Нежелательны также Zn, Pb, Ni и Sb. Рекомендуется применять анодные чехлы, а в случае пирофосфатных растворов — аноды из высокочистой меди (*OFHC — oxygen free high conductivity*).

Добавки к растворам меднения зависят от типа раствора. Кислые растворы обычно содержат одновременно несколько типов добавок. Это полиэтиленгликоль или другой сходный полимер (полиалкиленгликоль) с молекулярной массой 1000–6000, действующий как ингибитор, затем выравнивающий агент, который расходуется на катоде (соосаждается и/или восстанавливается) на предельном диффузионном потоке и при этом увеличивает катодную поляризацию, так как сильно адсорбируется на поверхности катода, частично ее блокируя. «Выравниватели» довольно многочисленны. В случае меди это органические сульфокислоты или амины. Наконец, в растворы вводят блескообразователи; это чаще всего соединения, содержащие дисульфидные группы. Наряду с этим в растворах меднения до сих пор успешно используют разнообразные производные тиомочевины и желатин.

Цианидные растворы меднения работают в значительно более отрицательной области потенциалов, поэтому они требуют применения других типов добавок. В частности, применяются неорганические добавки, дающие при их диссоциации ионы таллия, селена, теллура, свинца, мышьяка, сурьмы, многие серосодержащие соединения, азот- и серосодержащие гетероциклические органические соединения.

В пирофосфатные растворы часто вводят селенит калия или натрия. Согласно данным Е. А. Нечаева, наиболее эффективные добавки для меднения имеют потенциал ионизации около 7,2 эВ.

Удалить медное покрытие проще всего в растворе 250 г/л триоксида хрома CrO_3 с добавлением 100 г/л сульфата аммония при комнатной температуре.

13.1.7. Осаждение латуни, бронзы и сплава медь–никель

Латунь, как желтая, так и белая (в зависимости от содержания в ней цинка), применяется в качестве защитно-декоративного покрытия для нежестких условий, а также как более дешевая замена никелевого подслоя под хром.

Латунь, содержащая 30% цинка, используется для покрытия стали при последующем обрешивании, так как резко улучшает сцепление между резиной и металлом.

Наиболее употребительные составы растворов для латунирования приведены в табл. 13.2.

Таблица 13.2
Растворы для осаждения латуни

№	1	2	3
Компоненты (г/л), условия	—	—	—
Цианид меди	25–30	30–35	15–20
Цианид цинка	8–12	8–12	80–85
Цианид натрия	10–20	20–25	30–35
Гидроксид натрия	—	5–10	50–60
Аммиак (25%)	1–3	3–5	1–3
Карбонат натрия	10–20	6–8	—
Температура, °С	20–40	25–40	25–40
Плотность тока, мА/см ²	15–25	3–5	10

Электролит № 1 применяется для получения декоративного покрытия по подслою из блестящего никеля. В него часто добавляют 2,5 г/л фторида аммония. Раствор № 2 наиболее универсален, в него добавляют в качестве блескообразователя 0,01 г/л оксида мышьяка. В ванну № 3, используемую для получения белой латуни, часто добавляют 0,5 г/л сульфита натрия. В электролитах должно содержаться не более 10 г/л ионов железа и не более 0,01 г/л сурьмы и мышьяка. Латунь из цианидных растворов выделяется при $\approx -1,4$ В.

Готовят эти растворы так же, как близкие к ним по составу растворы меднения. Присутствие аммиака в цианидном растворе очень желательно, так как он способствует постоянству состава покрытия.

Еще одним рекомендуемым составом является дифосфатный раствор. Его приготовление начинают с растворения пирофосфата калия (80 г/л), в который при перемешивании вливают отдельно приготовленные растворы сульфатов меди и цинка (соответственно 1–2 и 1–1,5 г/л), а затем карбонат натрия (20 г/л). Наконец, добавляют борную кислоту (8 г/л), растворенную в отдельной емкости в теплой воде. Указанные концентрации относятся к окончательному раствору.

Латунирование выполняется с латунными анодами (площадь анодов вдвое больше площади катодов), при температуре несколько выше комнатной, т. е. 25–30 °С, иногда до 40 °С.

Цвет латунных покрытий сильно зависит от условий осаждения и особенно чувствителен к содержанию металлов в электролите. Изменение цвета (сероватый или розоватый, неоднородность цвета) свидетельствует о необходимости корректирования раствора. Концентрация цианидов и карбонатов также должна поддерживаться в довольно узких пределах, иначе может наблюдаться вздутие покрытий, их почернение и проблемы с работой анодов.

Среди *бронз* сплавы, содержащие 12–20% олова, имеют золотисто-желтый цвет и хорошо защищают стальную основу от коррозии в горячей пресной воде. Такие покрытия хорошо паяются и могут, кроме того, применяться как антифрикционные. При более высоком содержании олова сплавы приобретают декоративный белый цвет, они имеют низкую пористость, высокую твердость и могут работать в качестве электрических контактов. Переходное сопротивление у них значительно выше, чем у серебра, однако они тверже и более устойчивы в сернистой атмосфере.

Составы растворов для нанесения таких покрытий (в г/л) приведены в табл. 13.3.

Таблица 13.3
Растворы для осаждения бронзы

№	1	2
Компоненты (г/л), условия	—	—
Цианид меди	35–40	15–20
Станнат натрия	30–35	100–120
Цианид натрия	20–25	10–15
Гидроксид натрия	8–12	25–30
Температура, °С	60–70	40–60
Плотность тока, мА/см ²	20–40	3–5

В отличие от латуни, бронзу осаждают при сравнительно высокой температуре электролитов. Аноды применяют бронзовые или комбинированные (оловянные вместе с медными). При пользовании же оловянными анодами необходимо обращать внимание на их цвет: поверхность этих анодов должна быть частично пассивной, что выражается в наличии «радужной» пленки. Это нужно, чтобы олово переходило в раствор в четырехвалентной, а не двухвалентной форме. Образование двухвалентной формы приводит к образованию темных, матовых и пористых осадков. Для улучшения растворения анодов полезно добавление сегнетовой соли (до 50 г/л).

В случае осаждения бронзы с высоким содержанием олова рекомендуют пользоваться нерастворимыми никелевыми анодами.

Процедура приготовления цианидного раствора бронзирования отличается тем, что в раствор цианида натрия вводят твердую цианистую медь, раствор отстаивают, декантируют в рабочую ванну и после этого добавляют заранее растворенные станнат натрия и едкий натр. Раствор обязательно должен содержать нужное количество щелочи.

Сплавы медь–никель успешно получаются, если к рассмотренному выше дифосфатному раствору меднения добавить 5–15 г/л семиводного сернокислого никеля, а также 20 г/л сегнетовой соли. Состав

сплава зависит от соотношения концентраций ионов меди и никеля. Никель с невысоким содержанием меди имеет красивый белый цвет, похожий на серебро.

13.2. СЕРЕБРО И ЕГО СПЛАВЫ С СУРЬМОЙ, МЕДЬЮ И ПАЛЛАДИЕМ

13.2.1. Свойства и области применения покрытий серебром

Серебро используется и как функциональное покрытие, и как ювелирное. Серебряные покрытия обладают красивым белым цветом, имеют самый высокий коэффициент отражения света, самую высокую электрическую проводимость, могут работать в качестве контактов при силе давления на контакт 0,25–2,5 Н и токах до 20 А. Поскольку серебро значительно дороже меди, в ряде случаев медь является эквивалентной заменой серебра в качестве электропроводного покрытия.

13.2.1.1. Достоинства

1. Серебро имеет самую высокую отражательную способность в области видимого света, пригодно для зеркал и отражателей.
2. Серебряные покрытия имеют низкие внутренние напряжения, поэтому легко получить толстые слои, в том числе для гальванопластики.
3. Серебро имеет самую высокую электропроводность и теплопроводность, самое низкое переходное сопротивление.
4. Металл пригоден для изготовления волноводов, печатных плат, электрических приборов в технике как слабых, так и сильных токов, хорошо паяется.
5. Серебро химически стойко в средах, не содержащих серы и некоторых органических соединений, в том числе в органических кислотах, разбавленных неорганических кислотах, щелочных растворах, пероксидных расплавах.
6. Пластично, хорошо выдерживает механическую обработку.
7. Пригодно в качестве антифрикционного материала для условий вакуума.

13.2.1.2. Недостатки

1. Нестойко и образует на поверхности темные пленки Ag_2S в атмосфере сероводорода и его производных, особенно в присутствии влаги. Тускнеет в атмосфере озона, нестойко в атмосфере аммиака и концентрированных кислот.
2. Имеет невысокую износостойкость, однако она может быть повышена путем осаждения сплавов с никелем, кобальтом, сурьмой; неудовлетворительно работает в условиях трения, склонно к эрозии.

3. Имеет очень высокую диффузионную подвижность, склонно к «переползанию» по поверхности. В контактах чистое серебро имеет склонность к залипанию и свариванию, особенно при повышенных токах и повышенном механическом контактном давлении.

13.2.1.3. Применение

В соответствии с перечисленными свойствами серебро используют для создания электропроводящих и отражающих слоев, для гальванопластического производства элементов волноводов как химически стойкий материал в ряде сред, а иногда для электрических контактов. В связи с низкой твердостью серебра часто применяют его сплавы, например с сурьмой.

Для борьбы с потемнением (потускнением) поверхности серебра разработано несколько методов, из которых наилучший заключается в модификации поверхности нанесением монослоев (или полислоев) гидрофобизирующих пленок, например жирных кислот. В отсутствие влаги процесс потемнения резко замедляется. Существенно медленнее темнеют и сплавы серебра с палладием или никелем.

Обычная толщина серебряных покрытий — от 3 до 30 мкм.

13.2.2. Составы растворов и условия осаждения

Серебряные покрытия получали уже в начале XIX в. с применением растворов, близких к большинству современных и содержащих цианидный комплекс серебра при избытке цианида. Наиболее употребительные составы растворов для серебрения приведены в табл. 13.4.

Таблица 13.4
Растворы для осаждения серебра

№	1	2	3	4
Компоненты (г/л), условия	—	—	—	—
Дицианоаргентат калия	2–4	30–50	40–60	60–80
Цианид калия	70–90	20–40		45–50
Карбонат калия	25–30	80–100	20–40	45–80
Тиоцианат калия	—	—	200–250	—
Температура, °С	20–30	20–30	20–30	20–30
Плотность тока, мА/см ²	8–10	3–10	10–20	60–70

Раствор № 1 предназначен для предварительного серебрения, т. е. для получения очень тонких покрытий, чтобы не допустить процессов контактного вытеснения и фотоиндуцированного восстановления серебра. Раствор № 4 предназначен для скоростного осаждения серебра; он работает при перемешивании, в него дополнительно

вводят 20–30 г/л нитрата калия и 10–15 г/л гидроксида калия. Для повышения износостойкости покрытий можно также ввести до 15 г/л никеля (по металлу). Осаждаемый при этом никельсодержащий сплав обладает повышенной твердостью.

Раствор № 3 должен иметь pH от 9,0 до 10,0.

Во всех указанных рецептурах серебросодержащей солью является дицианоаргентат калия. В качестве первичного источника серебра можно использовать и нитрат серебра. Свойства осадка зависят от состава раствора. При высокой концентрации цианида возрастает перенапряжение, приводя к получению особо мелкозернистых покрытий и высокой равномерности покрытия. Одновременно улучшаются условия растворения анодов. Оптимальное отношение концентраций ионов цианида и серебра составляет 1,0–1,5, рассеивающая способность 38–44%.

При осаждении на менее благородные металлы во избежание процессов контактного вытеснения серебра на границе с основой концентрацию металла поддерживают в 10 и более раз более низкой по сравнению с цианидом — порядка 2 г/л и менее (по серебру).

Соединения на основе калия предпочтительны перед натриевыми, так как обеспечивают более высокую электропроводность, лучшую растворимость (при составлении раствора) и более высокую рабочую плотность тока при его эксплуатации.

Вследствие токсичности цианидных растворов и некоторых проблем с обработкой сточных вод долгое время проводились работы по замене этих ванн менее вредными. В литературе отражены многочисленные попытки использования с этой целью таких комплексообразующих веществ, как сульфосалицилат, тиомочевина, гидантоин (2,4-имидазолдиндион), урацил, сукцинимид, тиосульфат/сульфит, метансульфонат и др. Большая часть предложенных электролитов, однако, не обеспечивала защиты от контактного вытеснения и, следовательно, достаточной адгезии к основе, а покрытия имели желтоватый оттенок. Из тиосульфатного раствора были получены удовлетворительные покрытия при низкой плотности тока, но при ее повышении наблюдалось образование сульфида. Имеющиеся рецептуры на основе метансульфоната также не всегда препятствуют контактному вытеснению. Большая часть новых растворов защищена патентами, и в настоящее время трудно оценить их потенциальные возможности для промышленного применения.

13.2.3. Приготовление и очистка растворов

Растворы серебрения готовят из дицианоаргентата калия. Необходимое количество этой соли растворяют в воде и к этому раствору добавляют отдельно приготовленные растворы K_2CO_3 и KCN (или, в случае раствора № 3, KCNS), а затем растворы необходимых добавок,

после чего ванну доводят до нужного объема. Если цианид имеет невысокую чистоту (технический), то его необходимо предварительно очистить путем добавления к раствору 2 мл/л пероксида водорода; через 12 ч к раствору добавляют такую же массу активированного угля и еще через 1–2 ч раствор отфильтровывают.

В случае отсутствия дицианоаргентата его можно приготовить из нитрата серебра, добавив к последнему в стехиометрическом соотношении очищенный (как указано выше) раствор цианида калия. Обычно добавляют 3 части 5%-го раствора KCN к 1 части 40%-го раствора нитрата. При этом выпадает осадок цианида серебра, который далее растворяют в избытке KCN. Отмывать осадок цианида от ионов нитрата не обязательно: небольшое количество нитрата не мешает процессу, хотя несколько снижает $ВТ_K$. Все указанные операции следует производить при красном свете вследствие фоточувствительности соединений серебра.

Концентрация карбонатов при эксплуатации раствора не должна превышать 150 г/л; их избыток (результат гидролиза) удаляют добавлением нитрата (или цианида) кальция или бария с последующей фильтрацией раствора. Впрочем, вместо удаления карбонатов можно просто разбавить электролит, частично заменяя его новым, совсем не содержащим карбоната, а из отработанной части высадить серебро электрохимически, работая с нерастворимым анодом. Раствор, содержащий натрий, можно также охладить до 3–4 °С с последующей фильтрацией.

При необходимости корректирования раствора по серебру дицианоаргентат можно растворять прямо в электролите, а цианид (обработанный, как указано выше) или тиоцианат (роданид) растворяют отдельно, причем растворы обязательно фильтруют. Если раствор загрязнился при эксплуатации, его обрабатывают так же, как вначале, — перекисью водорода и активированным углем.

Существует еще один способ приготовления раствора с тиоцианатом (№ 4): отдельно приготовленные растворы нитрата серебра (при красном свете), карбоната калия и $K_4Fe(CN)_6$ доводят до кипения, сливают вместе и продолжают кипячение еще около 1,5 ч. При этом выпадает красновато-бурый осадок гидроксида железа (III), и в момент его образования следует добавить пероксид водорода. После охлаждения до 40–50 °С осадок необходимо отфильтровать через плотный фильтр (нужно обеспечить высокую чистоту и, в особенности, отсутствие соединений серы); к раствору добавляется тиоцианат.

Полученный рабочий раствор имеет желтый цвет и не содержит свободного цианида. Как правило, в этом случае не требуется проработки при низкой плотности тока. РС раствора 27–32%.

Указанный способ имеет тот недостаток, что осадок гидроксида железа захватывает часть серебра, которую затем приходится выделять в виде хлорида путем добавления HCl и нагревания.

13.2.4. Механизм выделения серебра

Выделение металла происходит в основном путем разряда на катоде частиц $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, в результате которого образуется металлическое серебро и освобождаются свободные ионы цианида. При этом в составе раствора имеются и другие частицы — AgCN , $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, также способные разряжаться. Между всеми этими частицами, включая ионы CN^- , существуют подвижные равновесия типа $\text{AgCN} + \text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$, которые постоянно смещаются в результате протекания катодных и анодных реакций. Кроме того, цианиды подвергаются гидролизу и окислению на аноде, в результате чего образуются карбонат-ионы.

Катодный выход по току при осаждении серебра высок (до 99–100%). Имеют место высокая поляризация и поляризуемость, приводящие к высокой РС и к формированию мелкозернистой структуры. Это связано с низкой плотностью тока обмена (10^{-4} А/см²); коэффициент переноса составляет около 0,25. Эти величины изменяются в присутствии органических добавок и ионов некоторых металлов. Например, в присутствии Pb^{2+} возрастают и плотность тока обмена, и коэффициент переноса.

13.2.5. Особенности; аноды; добавки

Для предварительного серебрения (толщиной менее 1 мкм), которое необходимо для обеспечения высокой адгезии последующего толстого слоя (во избежание выделения контактного серебра), часто применяют цианидный раствор, содержащий не более 1,5 г/л серебра (по металлу), около 6 г/л Cu^+ и 50 г/л KCN . Этот раствор работает при комнатной температуре, осаждение ведется около трех минут при плотности тока до 0,2 А/дм² (детали при этом загружают под током — *hot wire process*). Для этой цели пригоден и роданидный раствор с таким же содержанием серебра.

Амальгамирование поверхности, которое до сих пор иногда производят вместо предварительного серебрения, применять не следует.

Серебряные покрытия обладают интересным свойством очень интенсивной поверхностной диффузии уже при комнатной температуре. Серебро как бы переползает по поверхности, заравнивая небольшие дефекты (углубления или царапины).

Иногда покрытия имеют желтоватый оттенок; в таких случаях их можно промыть в растворе щавелевой кислоты. Осадки содержат примеси N и C, что связано с включением (соосаждением) адсорбированного на поверхности цианида. Обычный потенциал осаждения серебра из цианидных растворов $\approx -0,9$ В. При катодных потенциалах отрицательнее -1 В по водородному электроду (н. в. э) цианид десорбируется с поверхности, что позволяет получать более чистые осадки серебра. При этом количество соосажденного цианида уменьшается при возрастании его концентрации в растворе. Парадокс объясняется тем, что электродный потенциал при увеличении концентрации циа-

нида смещается в отрицательном направлении, приводя к десорбции анионов цианида с поверхности. Альтернативное объяснение состоит в образовании коллоидных частиц AgCN на поверхности по реакции $\text{Ag}(\text{CN})_2^- = \text{AgCN} + \text{CN}^-$.

Нежелательные примеси в растворах серебрения это Fe^{3+} (допускается не более 2,5 г/л) и Cu^{2+} (до 8 г/л).

Аноды при осаждении серебра и его сплавов применяют почти исключительно серебряные. Проблем с их растворением обычно не возникает. Нежелательно присутствие в аноде даже небольших примесей меди, свинца и некоторых других металлов, затрудняющих его растворение. Желательно применение чехлов. В результате образования цианидов и оксидов поверхность может быть матовой или темной. Поскольку анодный выход по току ниже 100% (а катодный — около 100%), необходимо периодическое корректирование раствора по серебру.

Добавки при серебрении используют как неорганические — Sb , Se , тиосульфат и сероуглерод CS_2 , так и многочисленные органические (обычно серосодержащие), а также смачиватели. В их присутствии возрастает отражательная способность и блеск покрытий, однако уменьшается их электропроводность, в результате чего она может оказаться ниже, чем у осадков меди.

Снятие недоброкачественных серебряных покрытий с поверхности стали наиболее просто выполнить с помощью анодного растворения в смеси 75 г/л цианида натрия (калия) и 20 г/л гидроксида натрия (калия) либо химическим растворением в концентрированной азотной кислоте. С поверхности латуни серебряное покрытие удаляют химическим растворением при 80 °С в серной кислоте, к которой добавляют немного (5% по объему) азотной кислоты или нитрита натрия.

13.2.6. Сплавы серебра с сурьмой, медью и палладием

Из сплавов серебра наибольший интерес представляют сплавы с сурьмой, которые значительно превосходят чистое серебро по износостойкости и притом пригодны в качестве материала для электрических контактов (снижается залипание по сравнению с чистым серебром). Используются также сплавы с палладием и с медью.

Приготовление электролитов для осаждения сплава отличается от случая чистого серебра тем, что в раствор вводят двойную соль калий-сурьма виннокислый (тарtrat), а также сегнетову соль после растворения дицианоаргентата, цианида и щелочи.

Составы растворов для осаждения сплавов серебра с сурьмой, а также с палладием и медью (в г/л) приведены в табл. 13.5.

Отметим, что сплав с сурьмой успешно получают также из железисто-синеродистого электролита, а применение смешанного синеродисто-пирофосфатного раствора позволяет получать сплавы серебро—олово.

Таблица 13.5

Растворы для осаждения сплавов серебра

№	1	2	3
Компоненты (г/л), условия	—	—	—
Дицианоаргентат калия	60–90	25–30	50–55
Дицианокупрат калия	100–150	—	—
Цианид калия	40–60	25–30	18–20
Карбонат калия	15–25	20	25–30
Гидроксид калия	10–15	—	—
Хлорид палладия	—	10–12	—
Сегнетова соль	—	—	40–60
Калия-сурьмы тартрат	—	—	10–15
Температура, °С	18–25	18–25	18–20
Плотность тока, мА/см ²	5–10	8–10	3–5

13.3. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА И ЕГО СПЛАВОВ

13.3.1. Свойства и области применения золотых покрытий

Золотые гальванопокрытия относятся к довольно распространенным, что связано как непосредственно с тем, что это драгоценный металл, так и с его важными техническими характеристиками, важнейшими из которых являются высокая коррозионная стойкость и электропроводность. Поэтому золото в равной мере применяется и в ювелирном деле, и в электронике.

13.3.1.1. Достоинства

1. Высокая коррозионная стойкость в различных средах.
2. Покрытые золотом изделия можно эксплуатировать длительное время. Низкая пористость в довольно тонких слоях обеспечивает коррозионную защиту основы.
3. Очень высокая электропроводность (выше только у серебра и меди), низкое контактное (переходное) сопротивление в сочетании с износостойкостью.
4. Золото имеет очень высокую пластичность, очень низкие внутренние напряжения, легко деформируется без нарушения сплошности.
5. Привлекательный внешний вид.

13.3.1.2. Недостатки

1. С точки зрения использования в защитных и функциональных целях недостатком является высокая стоимость самого металла.

2. Золото малопригодно для пайки, так как с обычными припоями (олово–свинец) оно образует хрупкие и растрескивающиеся интерметаллиды, притом растворимые в ПОС-61.
3. Чистое золото (обычно 99,9%) обладает склонностью к залипанию (при работе трущихся пар). В этом смысле имеют преимущество сплавы на основе золота.
4. Невысокая твердость и износостойкость. Здесь также преимущество имеют сплавы, которые, кроме того, обладают меньшей пористостью. Сплавы, однако, имеют более высокое переходное сопротивление.
5. Низкая стойкость в азотной кислоте, расплавах соды, щелочей и нитратов.

В соответствии с этим золотые покрытия (включая сплавы) применяются: для электрических контактов, работающих при слабых токах и напряжениях; для электрических соединений в печатных схемах, работающих в экстремальных коррозионных условиях; для создания высокой проводимости вдоль поверхности; как антифрикционное износостойкое покрытие, в том числе в условиях вакуума; для термокомпрессионной сварки; для обеспечения высокой коррозионной стойкости поверхности в различных средах; для декоративных целей и для ювелирных изделий.

Типичная толщина покрытий в зависимости от поставленной цели составляет от 0,1 до 15 мкм.

13.3.2. Типы растворов, составы и условия осаждения

В различных прикладных целях используются весьма разнообразные растворы. Распространены щелочные, слабокислые и нейтральные цианидные растворы, которые в последнее время частично замещены бесцианистыми ваннами на основе сульфита и тиосульфата.

Наиболее широко применяются слабокислые растворы дицианоаурата.

Более разбавленные растворы используют для предварительного золочения по никелевому подслою в целях получения более равномерного и однородного основного слоя золота. Такие растворы работают при pH около 4,0, а более концентрированные, предназначенные для получения толстых слоев, — при pH 3,8–5,0. Подобные же электролиты применяют и для получения золотых сплавов, содержащих незначительные присадки легирующих элементов: соосаждение Ni или Co дает более твердые покрытия, которые к тому же легче паяются.

Другой тип электролитов золочения — буферированные фосфатные и фосфонатные растворы, которые работают в интервале pH 6,0–7,5 и позволяют получать особо чистые золотые покрытия, притом очень пластичные и ненапряженные, пригодные для использования в электронике. В таких электролитах в качестве блескообразователей

используют соли таллия, свинца, а также органические добавки (все в очень малых концентрациях).

Иногда используются щелочные цианидные растворы, имеющие довольно высокую концентрацию свободных ионов цианида, однако существенных преимуществ они не имеют (за исключением длительного срока эксплуатации) и постепенно вытесняются. Иногда такие растворы применяют при получении первого хорошо сцепленного тонкого слоя или, напротив, внешнего (финишного) тонкого слоя нужного оттенка.

Наряду с этим для целей электроники используются малотоксичные сульфитные и тиосульфатные (нейтральные или слабощелочные) растворы, в особенности при получении мягкого золота.

Составы некоторых рекомендуемых растворов для золочения приведены в табл. 13.6.

Таблица 13.6

Растворы золочения

№	1	2	3	4
Компоненты (г/л), условия	—	—	—	—
Калия дицианоаурат	7–12	8–12	8–12	6–8
Калия цитрат	70	150	60–70	—
Лимонная кислота	60–100	18–20	20–30	120
$K_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	—	35–50	—	—
Таллия сульфат	—	0,0007	—	—
Кобальта цитрат	—	—	0,5–2	—
Никеля цитрат	—	—	—	1–3
pH	3,8–5,0	6,5–7,5	3,9–4,2	4,2–4,6
Температура, °C	45–55	60–80	35–40	20–40
Плотность тока, мА/см ²	6–8	8–12	10–15	5–8

Электролиты № 3, 4 предназначены для получения твердых сплавов, содержащих кобальт и никель. При низкой катодной плотности тока (ниже 0,5 А/дм²) на катоде в значительной степени происходит переход трехвалентного золота в одновалентное, и металл почти не выделяется. При более высокой плотности тока ВТ металла достигает 70%, но уменьшается при дальнейшем увеличении тока катода i_k , что способствует повышению РС.

Оптимальная плотность тока при золочении ограничена сравнительно невысоким содержанием соединения золота в растворе (которое определяет стоимость последнего); в связи с этим полезным является перемешивание. Повышение температуры и усиление перемешивания позволяют применять повышенную плотность тока. Потенциал при выделении золота ≈ -1 В.

Цианидсодержащие растворы создают определенные проблемы: сильное комплексообразование приводит к тому, что параллельно основному процессу имеет место выделение водорода, уменьшая

катодный выход. При использовании в микроэлектронике, где применяются полимерные резисты, цианид часто оказывается с ними несовместим, вызывая отслаивание и подтекание раствора. Наконец, что важнее всего, цианидные ванны, в особенности работающие в кислой области, выделяют высокотоксичный газ, что требует соответствующих защитных мер.

Сульфит золота $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ и тиосульфат $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ являются стабильными комплексными соединениями золота, имеющими высокие константы устойчивости, сравнимые с константой устойчивости цианида. Сульфитные ванны золочения нетоксичны и очень стабильны в щелочной среде, но склонны к диссоциации при $\text{pH} < 7$, что приводит к диспропорционированию. При кислотности до 4–5 для повышения стабильности ванны применяют органические амины или полиамины, образующие смешанные комплексы. Тиосульфатные комплексы более стабильны, позволяют работать при более низких pH , но имеют тенденцию к диссоциации. Разработаны также смешанные сульфитно-тиосульфатные растворы, которые пригодны и в слабокислой области pH .

Типичные сульфитные ванны имеют следующие составы:

(а) Сульфитная ванна золочения [1]

Au(I) сульфит	0,15 М
Na_2SO_3 (суммарно)	0,5 М
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,3 М
pH 9,5–12,5	

(б) Сульфитно-тиосульфатная ванна золочения [2]

HAuCl_4	0,05 М
Na_2SO_3	0,42 М
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,42 М
Na_2HPO_4	0,3 М
pH 6	

Температура 60 °С

Плотность тока 5 мА/см².

13.3.3. Приготовление растворов

Кислые цианидные растворы. Для приготовления цитратно-цианидного раствора сначала растворяют в теплой воде (40 °С) лимонную кислоту и цитрат калия в половинном объеме воды, затем доводят pH до 4,0–4,5 концентрированным раствором КОН. После этого при непрерывном перемешивании добавляют дицианоаурат, предварительно отдельно растворенный (в несколько меньшем объеме воды), и доводят объем до необходимой величины.

Предварительная нейтрализация необходима, так как в противном случае в кислом растворе образуется взвесь малорастворимого соединения золота и раствор становится непригодным для эксплуатации.

Допустима замена части лимонной кислоты цитратом калия (не натрия). Присутствие в растворе любых соединений натрия нежелательно, так как возможно выпадение малорастворимого дицианоаурата натрия (в частности, на аноде, что приводит к его пассивации). Рабочий интервал pH готового раствора 3,5–5,0. Фосфатные растворы — нейтральны (pH $7,0 \pm 0,5$).

Нейтральные буферированные цианидные растворы. В этих растворах в качестве буферных добавок используют фосфаты. В случае применения фосфатсодержащего раствора отдельно готовят раствор лимонной кислоты, цитрата калия и фосфата калия (тригидрата) в объеме, составляющем около $\frac{2}{3}$ от суммарного. Этот раствор после корректировки pH (до 7,0) 30 мин перемешивают с активированным углем (0,6–0,8 г/л угля) при 60 °С, после чего фильтруют, добавляют дицианоаурат, а также сульфат таллия.

В условиях лабораторных исследований электролит можно приготовить также растворением хлорида золота в цианидном растворе. В свою очередь, хлорид золота получается растворением чистого золота в царской водке (начиная с соляной кислоты, в которую понемногу добавляют азотную), после чего избыток кислот удаляется выпариванием. Все эти операции требуют хорошей вентиляции. Соль золота может разрушиться при нагревании, поэтому все процедуры выполняются очень тщательно. Для приготовления одного литра раствора золочения достаточно иметь 3–4 г чистого золота и 20 г цианида калия.

Сульфитные ванны обычно готовят из солей натрия, калия или аммония. Перед добавлением соли золота рекомендуется установить нужную величину pH.

13.3.4. Особенности; аноды; примеси; корректирование

В случае медной или латунной основы между нею и золотом наносится барьерный подслои никеля толщиной не менее 1,5 мкм для предотвращения диффузии меди или цинка в золото (в результате такой диффузии резко ухудшаются свойства золотого покрытия).

Поверхность никелевого подслоя непосредственно перед золочением необходимо активировать. Наилучшие результаты достигаются при катодном активировании в течение 1 мин в растворе 20 г/л KCN при 20 мА/см². Иногда рекомендуют для активации использовать соляную кислоту, однако это создает проблемы с коррозией оборудования. Хороший метод активации состоит в нанесении тонкого предварительного слоя золота толщиной 0,2–0,3 мкм сразу после никелирования, что защищает поверхность от пассивации при хранении. При этом следует использовать разбавленный раствор, что позволяет применять более высокое перенапряжение и тем самым увеличить количество зародышей. Активировать такую поверхность можно химически в разбавленной серной кислоте непосредственно

перед основным процессом золочения. Подобное двухслойное золочение позволяет к тому же снизить пористость покрытия.

Для экономии металла золото часто используется в виде локального покрытия — только на необходимые места основы.

Для изменения цвета покрытий в электролиты вводят ионы других металлов. Добавление меди и цинка дает розоватый цвет, никеля — беловатый, серебра — зеленоватый. Цианид никеля осветляет желтый цвет золота и дает так называемое белое золото. Однако цвет зависит не только от присутствия легирующего компонента, но и от размера субзерен: мелкозернистые покрытия имеют более светлый желтый оттенок, а с увеличением размера субзерен оттенок становится красноватым.

Лучшим *материалом для анодов* является платинированный титан или ОРТА (оксидно-рутениево-титановые аноды, в английской терминологии *dimensionally stable anodes, DSA®*). В лабораторной практике часто используют платиновые аноды.

Стальные аноды менее желательны, так как частично растворяются, загрязняя раствор. Поэтому, если все же в качестве анодного материала применяется коррозионно-стойкая сталь (например, 12Х18Н9Т), то следует работать при сравнительно низкой анодной плотности тока. Однако, с другой стороны, при этом ускоряется нежелательный процесс окисления цитрата. Поэтому рекомендуемая оптимальная анодная плотность тока 2 мА/см². После выключения тока стальные аноды необходимо извлекать из раствора.

Аноды из чистого золота (или покрытые золотом) хорошо растворяются только при содержании в растворе 1,5–2,5% свободного цианида, а также при высокой плотности тока. Как при более низкой, так и при более высокой концентрации CN^- аноды пассивируются, особенно в присутствии ионов натрия. Поэтому золотые аноды следует признавать непрактичными.

Удаление нежелательных примесей. Вредными примесями в растворах золочения являются ионы переходных металлов, в частности железа, никеля и меди, содержание которых не должно превышать 0,1 г/л каждого вида ионов. Проработка электролита током для удаления ионов металлов производится при плотности тока 0,5–1,0 А/см² в течение 2–3 ч, со стальным катодом. Избыточный цианид должен быть в пределах до 0,3 г/л; кипячение раствора позволяет снизить эту концентрацию как раз до указанной величины.

Свежеприготовленные растворы очень желательно обработать путем перемешивания с активированным углем, как это указано выше. Такая же обработка необходима и в случае попадания в раствор органических примесей.

Периодическое корректирование электролитов по мере их эксплуатации необходимо для поддержания рН. Увеличение рН производится путем добавления 15–20%-го раствора гидроксида калия. Если же рН слишком высок (что случается чаще), то пользуются рас-

твором лимонной кислоты, частично нейтрализованной гидроксидом калия. По мере выработки золота следует вводить дицианоаурат из расчета 10 см^3 концентрированного раствора (145 г/л) на каждый 1 г выделенного металла.

Анодное растворение ненужных покрытий производится в чистой серной кислоте, со свинцовым катодом при температуре $35\text{--}40^\circ\text{C}$ и анодной плотности тока $1\text{--}10 \text{ мА/см}^2$. Для *извлечения золота из отработанных растворов* в раствор, нагретый до $70\text{--}80^\circ\text{C}$, помещают тонкие (до $0,5 \text{ мм}$) алюминиевые пластины. Золото на них выделяется контактно. Процесс продолжают до тех пор, пока не перестанут темнеть вновь введенные пластины. Далее пластины извлекают из электролита и растворяют их в щелочи, причем золото в виде порошка падает на дно.

13.3.5. Электролиты для осаждения сплавов золота

Электролиты № 3 и 4 в табл. 13.6 предназначены для осаждения сплавов золота с небольшими количествами соответственно кобальта и никеля. Такие осадки значительно тверже чистого золота. Отличие в приготовлении этих растворов состоит в том, что *перед* введением дицианоаурата к подготовленному раствору цитрата и щелочи добавляют предварительно растворенный цитрат (либо сульфат) кобальта или никеля.

Для осаждения сплава золота с серебром (до 25% серебра) пригоден раствор, содержащий (в г/л): дицианоаурата — 12, цианида серебра — 3, цианида калия — 100, углекислого калия — 20. Содержание серебра в сплаве резко возрастает при перемешивании. Серебро с золотом образует твердый раствор. Если же к этому электролиту добавить до 3 г/л цианида меди, то получается сплав с медью, которая образует самостоятельную фазу в виде очень мелких зерен.

Декоративный сплав розоватого цвета, содержащий около 66% золота, можно осадить из раствора, содержащего (в г/л): дицианоаурата — 3, цианида серебра — 0,05, цианида калия — 16, цианида меди — 25. К этому раствору для модификации внешнего вида и свойств покрытия можно добавить $0,2 \text{ г/л}$ цианида кадмия. Сплав с сурьмой образуется при добавлении $0,3\text{--}0,5 \text{ г/л}$ виннокислой сурьмы. Электролиз ведут при температуре $25\text{--}30^\circ\text{C}$ и плотности тока 3 мА/см^2 .

13.4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКА И ЕГО СПЛАВОВ

13.4.1. Свойства и области применения цинковых покрытий

Цинковые покрытия, будучи довольно дешевыми, занимают одно из ведущих мест в практике нанесения гальванопокрытий. Наибольший процент (около $\frac{3}{4}$) из всех цинковых покрытий приходится на стальные листы, полосы, трубы и проволоку и лишь около $\frac{1}{4}$ на различные

изделия — детали машин, крепежные изделия, компьютерные шасси и т. д. В целом около половины добываемого цинка расходуется на покрытия стальных изделий (не только путем электроосаждения).

Цинк относительно легкоплавок. Он входит в состав ряда практически важных сплавов. Из механических свойств можно отметить сравнительно высокую хрупкость цинка технической чистоты и низкую ударную вязкость.

В химическом отношении цинк довольно активен, он растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в соединениях двухвалентен. Электрохимический потенциал цинка находится в отрицательной области и составляет $-0,7626$ В.

13.4.1.1. Достоинства

1. Цинк стоек в сухой атмосфере, содержащей CO , CO_2 , Cl_2 , NH_3 , в среде сухого сероводорода и других сернистых соединений (в том числе содержащихся в нефти и жидком топливе), во многих органических жидкостях (спиртах, эфирах, бензоле, хлорпроизводных и т. д.). В этих условиях на поверхности металла возникают тонкие пленки из оксида, сульфида и других малорастворимых соединений, которые резко замедляют процесс коррозии. Скорость коррозии цинка при этом составляет всего от 1 (и ниже) до 6 мкм в год, причем основное влияние на эту скорость оказывает влажность атмосферы.
2. Цинковые покрытия пригодны для работы при повышенных температурах — вплоть до 250°C .
3. Благодаря своему отрицательному электрохимическому потенциалу цинк в обычных условиях обеспечивает электрохимическую защиту стали.
4. Цинк является недорогим металлом.
5. Чистый цинк сравнительно пластичен и пригоден для осаждения на резьбовые соединения, а также для развальцовки.
6. Покрытия, полученные в отсутствие добавок, имеют низкие внутренние напряжения.
7. Цинк обеспечивает достаточно хорошее сцепление с основами из различных металлов, включая алюминий.

13.4.1.2. Недостатки

1. Нестоек и легко корродирует при высокой влажности атмосферы; при этом поверхность покрывается налетом из смеси оксида, гидроксида и карбоната. Скорость коррозии резко возрастает при температуре $55\text{--}75^\circ\text{C}$.
2. Декоративные свойства цинкового покрытия обычно невысоки, хотя из некоторых электролитов удастся получить защитно-декоративные покрытия вполне удовлетворительного внешнего вида.

3. Некоторые широко используемые электролиты вызывают сильное наводороживание стальной основы.
4. Вследствие этого цинк не следует использовать для покрытия высокопрочных сталей и пружинных изделий.
5. При контакте с атмосферой поверхность цинка становится матовой; требуется дополнительная пассивирующая обработка после нанесения покрытия.
6. Не рекомендуется механическая обработка, например запрессовка покрытий невысокой чистоты.
7. Цинк непригоден для покрытий, контактирующих с пищевыми продуктами.

В связи с указанными достоинствами и недостатками цинк используется главным образом для нанесения коррозионно-защитных («жертвенных») покрытий анодного типа, причем в зависимости от условий эксплуатации их толщина составляет от 6–8 мкм (для легких условий) до 30–40 мкм (для тяжелых). Кроме того, часто производится цинкование резьбовых соединений, так как цинк довольно надежно обеспечивает свинчиваемость. В последнем случае толщина покрытий обычно не превышает 10 мкм (как правило, около 0,01 от шага резьбы).

Сплавы цинка с никелем или кобальтом, а также с железом и с оловом обладают значительно более высокой твердостью, лучшими антикоррозионными и другими свойствами. Сплавы, однако, более дороги и их нанесение требует более строгого контроля процесса. Тем не менее ряд таких сплавов применяют в автомобильной и авиационной промышленности, например, как замену кадмиевых покрытий и в случае повышенных требований к коррозионному поведению.

Из других сплавов на основе цинка можно отметить сплавы с индием, которые наряду с коррозионной стойкостью в смазочных маслах имеют хорошие антифрикционные характеристики.

13.4.2. Типы растворов, составы и условия осаждения

Для осаждения цинка пользуются разнообразными электролитами, которые дают покрытия с различными свойствами и внешним видом. Наиболее широко распространены следующие типы растворов: сульфатные, щелочные цианидные, бесцианистые щелочные, а также кислые хлоридные. Иногда используют аммиакатные растворы.

Сульфатные растворы имеют низкую РС (3–5%), однако они обеспечивают высокую скорость осаждения. Поэтому их используют для осаждения на подложки с очень простой геометрией. В качестве добавок к таким растворам используют, например, желатин и клей. Выделение металла происходит при потенциале ≈ -1 В.

Цианидные растворы менее производительны, но имеют высокую РС по металлу (28–35%). Более того, РС по металлу у них выше, чем

РС по току, так как ВТ сильно уменьшается при повышении плотности тока. В цианидных растворах покрытия с удовлетворительными свойствами и внешним видом образуются и в отсутствие каких-либо добавок.

В нецианистых щелочных растворах цианид заменен на другие вещества, образующие комплексные соединения с цинком (напри-

Таблица 13.7

Растворы цинкования

Компоненты, условия	1	2	3	4	5	6	7
Сульфат цинка	200–250	300–400	—	—	—	—	—
Хлорид цинка	—	—	30–60	150	—	—	—
Сульфат алюминия	20–40	—	—	—	—	—	—
Хлорид алюминия	—	—	—	25	—	—	—
Хлорид аммония	30–40	—	120–200	—	—	—	240–260
Хлорид натрия	—	—	—	250	—	—	—
Сульфат натрия	—	100	—	—	—	—	—
Борная кислота	15–20	—	5–20	—	—	—	—
Серная кислота	—	8–10	—	—	—	—	—
Тиоцианат аммония	—	—	0–40	—	—	—	—
Оксид цинка	—	—	—	—	12–15	38–45	40–60
Цианид натрия	—	—	—	—	—	80–110	—
Гидроксид натрия	—	—	—	—	80–120	70–90	—
Сульфид натрия	—	—	—	—	—	0,1–1	—
Глицерин	—	—	—	—	—	5	—
Температура, °С	15–30	20–70	15–40	25–35	20–30	25–35	15–30
pH	4,0–4,5	—	4,5–6,0	3,5–4,5	—	—	—
Плотность тока, мА/см ²	10–40	150–400	5–40	15–50	20–50	10–50	10–40

мер, полимерные амины с третичным или четвертичным азотом). Рассеивающая способность в них достигает 20–25%. Однако ни один из этих растворов не работает без довольно специфических добавок, присутствие которых может затруднять обработку сточных вод. От ранее применявшихся цинкяных электролитов с добавками небольших количеств солей олова и свинца в настоящее время отказались.

Кислые хлоридные растворы характеризуются высокой плотностью тока обмена, и осаждение из них может сопровождаться дендритообразованием.

Для получения блестящих покрытий требуется сравнительно высокая концентрация органических добавок. Эти добавки подразделяют на носители (полиспирты и полиамины) и первичные блескообразователи (алифатические и ароматические соединения). Растворы данного состава бывают двух типов — с хлоридом аммония и с хлоридом калия.

В случае кислых растворов на катоде разряжаются ионы $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, в щелочных — ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, а в цианидных — ионы $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Скорость-определяющие стадии в щелочных растворах обоих типов одинаковы: первоначальный комплекс цинка переходит в $\text{Zn}(\text{OH})_2$, и последующее двухэлектронное восстановление до цинка является замедленным. Плотность тока обмена в случае комплексных ионов значительно ниже, и поэтому высоки поляризуемость и РС, электродный потенциал до $-1,8 \text{ В}$.

Состав наиболее распространенных растворов (в г/л) приведен в табл. 13.7.

13.4.3. Приготовление растворов

Для приготовления кислых растворов следует отдельно друг от друга растворить в теплой воде сульфат цинка (семиводный), сульфат натрия (для повышения электропроводности) и сульфат алюминия (как буфер; сульфат можно заменить алюмокалиевыми квасцами). Растворы затем фильтруют и сливают вместе. Декстрин и/или другие добавки сначала размешивают в небольшом объеме воды, подогревают до растворения и после охлаждения добавляют к остальному раствору, после чего объем раствора доводят до необходимой величины. В случае сильнокислых растворов в них после растворения солей осторожно (медленно, при перемешивании) добавляют серную кислоту.

Сульфатные растворы не должны содержать более 0,5 г/л железа, поэтому его избыток удаляют добавлением в подогретый до 60°C электролит 0,5 г/л раствора пероксида водорода, после чего доводят pH до 6 или немного выше добавлением раствора щелочи. Для удаления выпавшего гидроксида железа раствор затем фильтруют. Раствор № 2 применяют только для осаждения на стальные листы и проволоку.

Электролит с хлоридом аммония готовят следующим образом.

Сначала растворяют в $\frac{1}{3}$ общего объема раствора хлористый аммоний, затем хлористый цинк. При растворении NH_4Cl происходит охлаждение, поэтому раствор подогревают. Отфильтрованный раствор перемещают в рабочую ванну, куда затем вводят блескообразующие добавки (при перемешивании, в соответствии с рекомендациями их изготовителя). Раствор прорабатывают при 10 мА/см^2 для удаления примесей, главным образом железа, меди, шестизарядного хрома, никеля, свинца и кадмия.

Хлоридный раствор № 4 (с ионами алюминия) также представляет интерес; соль алюминия действует как буферная добавка, дающая более светлые и гладкие осадки. Электролит лучше работает без перемешивания.

Щелочные цианидные растворы составляют из оксида цинка ZnO , едкого натра NaOH и цианида натрия NaCN (или соответствующих соединений калия). Некоторые растворы этого типа включают также небольшое количество сульфида натрия. Отношение концентраций NaOH и NaCN к концентрации цинка (в пересчете на металл) в готовом растворе составляет обычно соответственно около 3:1 и около 2,5:1.

Для приготовления раствора предварительно растворяют весь цианид и всю щелочь, после чего в этот раствор понемногу вводят оксид цинка, разведенный в небольшом количестве холодной воды в виде густой кашицы. Полученный раствор отстаивают примерно в течение суток, после чего декантируют в рабочую ванну и вводят сульфид натрия (калия) и в самом конце — глицерин.

Цианидные растворы не должны содержать более чем по 5 мг/л меди, олова и мышьяка, поэтому раствор очищают цинковым порошком, вводя его в количестве до 0,5 г/л с последующим перемешиванием и фильтрацией. Кроме того, раствор прорабатывают током при 2 мА/см^2 .

Бесцианистые щелочные растворы готовят из гидроксида натрия и оксида цинка, причем соотношение концентраций щелочи и ионов цинка много выше по сравнению с цианидными растворами и должно превышать 10:1. ZnO растворяют в щелочном растворе, понемногу добавляя порошок при непрерывном перемешивании; образуемый вначале осадок гидроксида цинка должен иметь белый цвет. Применяют также анодное растворение цинка. Различают концентрированные и менее концентрированные ванны (так называемые *high chemistry* и *low chemistry*). Концентрированные имеют более высокую электропроводность, РС, а также позволяют работать в более широком диапазоне условий, однако в целом промышленный процесс обходится дороже. В оба типа растворов вводят добавки (смачиватели, блескообразователи и др.) в соответствии с рекомендациями изготовителей.

В процессе эксплуатации щелочных (как цианистых, так и нецианистых) растворов образуется карбонат, концентрация которого не должна превышать 70 г/л, так как при более высоких концентрациях ухудшается растворимость компонентов и электропроводность рас-

твора. Избыточный карбонат либо вымораживают, охлаждая раствор до -5°C , либо осаждают путем добавления оксида бария (или оксида кальция). В случае цианидных растворов можно с этой целью использовать цианид бария.

При приготовлении растворов соли калия во многих отношениях предпочтительнее солей натрия, хотя и дороже.

В случае присутствия органических примесей раствор следует обработать активированным углем (2–4 г/л) и/или перманганатом (0,1 г/л).

13.4.4. Особенности; аноды; удаление покрытий

Высокопрочные стали нельзя покрывать цинком из щелочных электролитов из-за водородной хрупкости, вызванной проникновением в основу выделяющегося параллельно водорода. По этой причине вместо цинка используют осаждение кадмия или сплавов либо так называемое механическое цинкование.

Наводороживание основы из обычной стали можно существенно снизить путем длительного (не менее трех-четырех часов) прогрева изделия с покрытием при температуре $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$, причем оптимальный режим такого разводороживания зависит от свойств как основы, так и покрытия (в среднем в указанных условиях время выхода половины начального количества водорода из стальной основы составляет 20–30 мин). Наводороживание удастся несколько снизить и путем добавления к цианидному раствору титаната натрия.

Травление стальных частей для их начальной активации можно производить в 10%-м растворе серной кислоты при 50°C . При обезжиривании и травлении полезны небольшие добавки фторидов.

В случае бесцианистых щелочных растворов требуется и щелочная предварительная очистка поверхности (в данном случае органические растворители применяют редко). Следует исключить также катодное обезжиривание. Непосредственно перед осаждением цинка рекомендуется проводить активацию поверхности в нагретом 10%-м растворе щелочи (1–2 мин при $5\text{--}6\text{ мА/см}^2$).

Для цинковых покрытий характерны *внутренние напряжения* сжатия; обычно они невысоки, но сильно зависят от вида и концентрации применяемых добавок.

В большинстве случаев выполняется дополнительная обработка поверхности покрытий с целью более длительного сохранения ее внешнего вида. Обычно применяют обработку в хромат- или хромитсодержащих растворах (практикуемая в последнее время замена хромата на хромит — впрочем, не всегда успешная, — связана с требованиями экологии). Применяется и фосфатирование.

Материал *анодов* — цинк достаточно высокой чистоты (99,9%). Обычные примеси в цинковых анодах — железо, свинец и кадмий. Желательно, чтобы суммарное содержание этих примесей не превышало 0,5% по массе (лучше 0,1%). Однако особо чистый цинк,

содержащий менее 0,01% указанных примесей, хуже растворяется. Отношение площадей анода и катода 1,5:1, причем аноды из-за шламообразования лучше держать в чехлах (в щелочных растворах — полипропиленовых). При прерываниях процесса аноды целесообразно извлекать из раствора, так как они в нем растворяются, повышая концентрацию ионов цинка выше допустимой величины.

В случае щелочных растворов анодная плотность тока не должна быть слишком высокой во избежание солевой пассивации анодов. С другой стороны, при нормальном растворении анодный выход по току выше катодного (плюс имеет место дополнительное химическое растворение), поэтому происходит постоянное повышение концентрации ионов цинка или его комплексных соединений в растворе. В связи с этим можно рекомендовать часть анодов заменить на нерастворимые (из армко-железа или малоуглеродистой стали). Такие аноды обычно перфорированы и имеют толщину около 1 см, площадь анодов равна площади катодов. Черная пленка, образуемая на анодах в цианидных растворах, свидетельствует о снижении концентрации цианида ниже допустимой величины.

Ненужные покрытия можно растворить в разбавленной соляной кислоте, однако при этом выделяется водород, что может привести к его нежелательному влиянию на материал основы. Поэтому лучше снимать покрытия в 10%-м растворе нитрата алюминия или в нагретом до 60 °С 25%-м растворе щелочи.

13.4.5. Корректирование электролитов

При корректировании цианидных растворов в них следует вводить примерно по 0,2 г/л сульфида натрия для осаждения посторонних металлов. При необходимости повышения концентрации щелочи и цинка следует вводить оксид цинка, если же нужно повысить концентрации цинка и цианида, то можно корректировать состав раствора введением цианистого цинка. Если, напротив, повышено количество цинка, то проще всего разбавить раствор, после чего добавить необходимое количество щелочи и цианистого калия. Не исключено, что время от времени может оказаться необходимой дополнительная проработка током (как после приготовления нового раствора).

Кислые электролиты требуют корректирования pH (серной кислотой или содой). Величину pH хлораммонийных растворов корректируют растворами аммиака для повышения pH или соляной кислоты (в противоположном случае).

13.4.6. Добавки для электролитов цинкования

Введение органических добавок приводит к получению более гладких, а нередко и блестящих цинковых покрытий с повышенной твердостью и внутренними напряжениями сжатия. Бесцианистые щелочные элек-

тролиты вообще не работают без органических добавок, образующих комплексные соединения.

Для слабокислых электролитов, наряду с традиционными декстрином и натриевой солью нафталиндисульфокислоты, рекомендованы добавки, содержащие смеси ароматических и гетероциклических альдегидов, фурфурол, этаноламин, тиомочевину, конденсаты на основе окиси этилена и нонилфенола, пиридиновые соединения (например, пиридинхлорид), производные имидазола. Эффективной комбинацией блескообразователей являются акриламид (около 1 г/л) и акрилонитрил (0,3 г/л).

Цианидные растворы образуют блестящие осадки в присутствии поливинилового спирта, желатина, производных хинона, ароматических альдегидов и амидов. Блескообразующим действием в таких растворах обладает также 2-хлормасляная кислота. Практикуется ежедневное добавление к цианидным ваннам небольших количеств сульфидов с целью очистки от ионов тяжелых металлов.

Добавки для нецианистых щелочных электролитов включают полиэтиленгликоль, ароматические альдегиды, этаноламин, желатин, а также эпихлоргидрин (эпибромгидрин) и 1,4-фенилдиамин.

Как правило, наиболее эффективно работают смеси, изготовленные на основе указанных типов органических соединений. Такой синергизм позволяет найти наиболее эффективные комбинации добавок.

По данным Е. Нечаева, наиболее эффективные блескообразователи для цинкования имеют потенциалы ионизации в пределах 8,1–8,3 и 9,0–9,7 эВ. К таким веществам относятся, кроме некоторых из вышеназванных соединений, также *n*-крезол, бензойная кислота, анизол, салициловый альдегид.

Оптимальные концентрации добавок составляют 0,001–0,1 моль/л.

13.4.7. Осаждение сплавов цинка

За последние 20 лет различные сплавы на основе цинка стали использоваться в промышленности, выйдя за пределы чисто лабораторных исследований. Если ранее в промышленных процессах из сплавов цинка использовалась только латунь, то в настоящее время нашли применение сплавы с никелем, кобальтом, железом, марганцем и оловом.

Сплавы Zn–Ni (15% Ni) являются наилучшими с точки зрения защиты основы от коррозии и износостойкости; их можно применять взамен кадмия и для покрытия крепежных изделий. Для осаждения применяют хлор-аммонийный электролит, содержащий: хлорида никеля (шестиводного) 80–110 г/л, хлорида цинка 120–180 г/л, хлорида аммония 130–150 г/л. Этот раствор содержит также уксусную кислоту (25–30 г/л) и 2 г/л сульфосалициловой кислоты, pH раствора от 5 до 6. Обе кислоты и хлорид цинка можно заменить соответственно на борную кислоту и оксид цинка (20 г/л). Возможно добавление

полиэтиленгликоля. Условия эксплуатации: 30–40 °С, катодная плотность тока 10–30 мА/см²; желательно перемешивание и фильтрация.

Щелочные растворы для осаждения данного сплава имеют низкий выход по току, но более высокую РС. Они менее концентрированы и содержат около 15 г/л Zn и 2 г/л Ni (по металлам), а также 150 г/л NaOH и органические добавки.

Аналогичного типа растворы используют при осаждении сплавов Zn–Fe и Zn–Co, причем сплав с железом удается получить только из щелочного раствора.

При осаждении сплавов применяют цинковые аноды, как и в случае чистого цинка, поэтому убыль концентраций никеля, кобальта или железа периодически восполняют путем добавления соответствующих солей. Иногда применяют отдельные никелевые аноды (контролируемые отдельным источником тока).

13.5. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И ЕГО СПЛАВОВ

13.5.1. Свойства, области применения и особенности

Никелирование является одним из наиболее распространенных процессов во всей технологии электроосаждения. Более половины всего произведенного никеля используется в виде гальванических покрытий. Никель, будучи относительно недорогим, имеет много полезных свойств, важнейшие из которых перечислены ниже. Одним из его преимуществ является склонность к пассивации, благодаря чему никель оказывается химически стойким в разнообразных средах, в частности в воде, щелочах, в органических и минеральных кислотах. Осадки никеля по отношению к стальной основе являются катодными и поэтому не защищают сталь электрохимически.

13.5.1.1. Достоинства

1. Никель обладает довольно высокой износостойкостью, которая может быть дополнительно повышена с помощью введения в осадок мелкодисперсных наполнителей (композиционные электролитические покрытия — КЭП), а также путем легирования покрытий и нанесения поверх никеля тонкого слоя еще более твердого металла или сплава. Наполнители могут быть как твердыми, так и смазывающими.
2. Довольно высокая твердость электроосажденного никеля (более высокая по сравнению с металлургическим). Твердость может быть дополнительно повышена легированием или осаждением КЭП.
3. Сравнительно высокая пластичность, особенно в случае осадков из сульфаматных растворов. Такие покрытия хорошо полируются и могут выдерживать запрессовку. В полированном виде никель обладает высокой отражательной способностью.

4. Очень высокие барьерные (антидиффузионные) свойства, в связи с чем никель широко используется как барьерный слой, препятствующий диффузии металлов из основы в финишное, например золотое, покрытие и обратно.
5. Довольно высокая электропроводность, а также низкое контактное сопротивление. Поэтому никель применяется для придания изделиям поверхностной электрической проводимости или ее повышения. С успехом может использоваться для электрических контактов в случае невысоких токовых нагрузок, в том числе при нагреве до 200 °С.
6. Никель имеет сравнительно высокую собственную коррозионную стойкость в обычных средах, при повышенной влажности, в растворах щелочей и органических кислот. Этому соответствует и коррозионно-защитная способность в отношении нижележащих металлических слоев, например меди и ее сплавов, особенно при низкой пористости.
7. Осадки никеля легко поддаются лужению обычными припоями; в припое никель почти не растворяется, что обеспечивает высокую прочность пайки, причем шов может быть вакуумно-плотным. Выдерживает точечную сварку.
8. Черные никелевые покрытия обладают светопоглощающими свойствами и хорошо отдают тепло.
9. Покрытия с гладкой, блестящей и выровненной поверхностью могут быть получены непосредственно при осаждении в присутствии специальных поверхностно-активных веществ. Высокими декоративными свойствами обладают поверхность как блестящая, так и «полублестящая», «сатинированная» и т. д.
10. Никель может быть получен в виде очень толстых малонапряженных слоев, в связи с чем он широко применяется в гальванопластике.

13.5.1.2. Недостатки

1. После нанесения никелевого покрытия на сталь могут ухудшиться механические свойства основы (особенно в случае блестящих покрытий), в частности из-за проникновения водорода.
2. Непосредственно после осаждения покрытия плохо выдерживают механическую обработку (клепку и развальцовку).
3. Никель нестойк в атмосфере аммиака, серосодержащих соединений, хлора (особенно влажного).
4. Покрытие защищает сталь от коррозии только механически: пористое или неполное покрытие может вызвать или ускорить коррозию основы.
5. Никель обладает магнитной восприимчивостью, поэтому не может применяться в случае требования немагнитности.

6. Не всегда удастся обеспечить хорошее сцепление никелевого слоя с основой (покрытие легко отслаивается), поэтому требуется тщательная очистка поверхности. Кроме того, затруднено и сцепление никелевого слоя с последующим покрытием.
7. Процессы никелирования весьма чувствительны к наличию загрязнений в растворах.

Указанные достоинства и недостатки осадков никеля определяют обширную сферу их использования. Действительно, они применяются как функциональные, защитные и декоративные покрытия в машиностроении, электронике, приборостроении и в бытовой технике; для гальванопластического изготовления форм, копий и конструкционных элементов. В химической промышленности толстые никелевые покрытия применяют для защиты поверхностей, работающих в щелочных и некоторых других средах. Еще одна важная область это барьерные слои, препятствующие взаимной диффузии компонентов основы и вышележащего покрытия. Иногда никель используют как износостойкое покрытие. Некоторые из приведенных выше недостатков никеля удастся устранить путем осаждения никелевых сплавов.

Отличительной чертой процессов осаждения никеля является их высокая чувствительность к кислотности раствора. При высокой кислотности ($\text{pH} < 3,5$) интенсифицируется параллельный процесс выделения водорода, в результате чего снижается катодный выход по току, а покрытие (и даже основа) наводороживается. Напротив, при $\text{pH} > 5,6$ в прикатодном слое выпадают основные соли никеля, которые включаются в состав покрытий, сильно ухудшая их свойства. В результате выделения водорода происходит дополнительное локальное повышение pH в прикатодном слое (до двух единиц pH).

Именно по этой причине электролиты никелирования обязательно содержат буферирующие добавки, т.е. добавки таких веществ, которые не позволяют сильно измениться величине pH . В большинстве растворов это борная кислота, но пригодны также буферные системы на основе уксусной, малоновой и других органических кислот.

Для облегчения отделения пузырьков водорода в растворы добавляют смачиватели — чаще всего лаурилсульфат натрия.

13.5.2. Составы электролитов

Электроосаждение никеля имеет долгую историю, начиная с предложенного И. Адамсом в 1869 г. году раствора на основе сульфата аммония и сульфатного промышленного раствора О. Уоттса (1916), варианты которого применяют по сей день. Наиболее характерные для настоящего времени растворы представлены в табл. 13.8.

Все концентрации даны, как и во всех таблицах данной главы, в граммах на литр. Растворы готовят из гидратированных солей — ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCH}_3\text{COO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т.д.). Все электролиты могут содержать смачиватели и блескообразую-

Таблица 13.8

Растворы никелирования

Компоненты (г/л), условия	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сульфат никеля	250–300	—	250–300	120–400	140–200	—	—	—	200–250
Хлорид никеля	—	300–400	40–60	3–4	30–40	12–15	200–250	6–30	—
Сульфамат никеля	—	—	—	—	—	300–360	—	—	—
Ацетат никеля	—	—	—	—	—	—	—	75–185	—
Борная кислота	30–35	25–30	30–35	—	25–40	—	—	—	—
Хлорид натрия	10–20	—	—	—	—	—	—	—	—
Сульфат натрия	—	—	—	50	60–80	—	—	—	40–60
Сульфат магния	—	—	—	30	—	—	—	—	—
Сахарин	—	—	0,5–1,5	—	—	0,8–1,5	—	—	—
pH	4,5–5,5	2,5–3	4,5–5,2	4,5–5,3	5,2–5,8	3,6–4,2	—	4,0–4,5	4,0–5,5
Температура, °C	35–55	50–70	45–50	18–25	20–55	30–60	15–30	45–50	40–60
Плотн. тока, мА/см ²	5–40	20–80	20–80	5–15	5–20	50–120	5–40	20–200	5–20

щие добавки (0,1–1 г/л лаурилсульфата натрия, 0,5–2 г/л сахарина, 0,1 г/л фталимида, 0,1–0,4 г/л бутиндиола, алкилсульфонаты и др.). Борную кислоту можно заменить несколько меньшим количеством малоновой кислоты. Никель чаще других металлов используют для получения композиционных покрытий; с этой целью в растворы вводят дисперсную фазу с частицами размером порядка 1 мкм, которые, например, повышают износостойкость или уменьшают коэффициент трения.

Как видно из таблицы, плотность тока при выделении никеля для разных растворов, температур и условий перемешивания меняется в очень широких пределах. Оптимальная величина зависит от кислотности и тем выше, чем ниже рН. При повышенной температуре (до 60 °С) применяют повышенные концентрации борной кислоты (до 40 г/л). Отмечено положительное влияние нестационарных режимов осаждения на свойства покрытий и ход процесса.

С целью повышения коррозионной стойкости никель часто осаждают в несколько слоев. Первый слой наносят в отсутствие серусодержащих веществ; он получается матовым или полуматовым. Этот слой электрохимически менее активен, чем блестящий никель. Второй более тонкий слой наносят из раствора с серусодержащей добавкой, а внешний блестящий слой — из раствора с блескообразующими и выравнивающими агентами, причем сера в этом слое содержится в малой концентрации. Полученные таким способом покрытия отличаются несколько более высоким блеском и коррозионной стойкостью по сравнению с однослойными, однако процесс осложнен необходимостью поддержания концентрации добавок.

Органические добавки, применяемые при никелировании, многочисленны. Их классифицируют следующим образом: 1) носители: ароматические соединения, уменьшающие размер зерен и несколько улучшающие блеск поверхности; 2) блескообразователи: формальдегид, кумарин, тиомочевина, которые улучшают блеск, но вызывают хрупкость; 3) вспомогательные блескообразователи: следовые количества ионов металлов, таких как цинк, кобальт, кадмий, а также бутиндиол (выравниватель), пиридин. Рассеивающая способность различных растворов никелирования составляет 10–15% и выше. Потенциал выделения никеля $\approx -0,75$ В.

Сульфаматные растворы пригодны для получения толстых слоев никеля при гальванопластике (электроформинге), так как получаемые осадки обладают особенно низкими внутренними напряжениями и высокой пластичностью. Их преимуществом является, кроме того, возможность применения высокой плотности тока без ухудшения свойств осадков, а также более высокая РС (до 21%).

Хлорид полезен в качестве активатора анодного растворения. Чисто хлоридные электролиты и растворы с повышенным содержанием хлорида имеют высокий ВТ_к, однако механические свойства осадков невысоки.

Осадки черного никеля получают из раствора на основе сульфата никеля и сульфата цинка (соответственно 50 и 25 г/л семиводных солей), который дополнительно содержит 45 г/л сульфата аммония и 15 г/л роданида калия. Осаждение проводится при плотности тока 1–2 мА/см², причем покрытие толщиной около 1 мкм осаждается за 30–40 мин.

13.5.3. Приготовление и очистка растворов

Приготовление растворов никелирования требует особой тщательности; если мы хотим, чтобы раствор работал длительное время без неполадок, очень важно сразу правильно его приготовить. В горячей (60 °С) воде, взятой в объеме $\frac{2}{3}$ от окончательного объема электролита, при интенсивном перемешивании растворяют сначала борную кислоту, затем соли никеля и другие вещества (кроме добавок). Отдельно в горячей воде растворяют только фториды, если они входят в состав раствора.

Добавки растворяют в отдельных порциях теплой воды. В частности, сахарин растворяют до концентрации 100 г/л, т. е. примерно в одной сотой общего объема раствора, добавляя при растворении одномолярный раствор NaOH для нейтрализации, после чего нейтральный раствор вливают в ванну при перемешивании. Фталимид и сульфамиды размешивают в горячей воде и вводят в электролит в виде суспензий. Органические сульфокислоты хорошо растворимы, поэтому их растворяют в небольшом количестве холодной воды и, прежде чем добавить в рабочий раствор, нейтрализуют щелочью (если используются готовые натриевые соли сульфокислот, то нейтрализации не требуется). Смачиватели, бутиндиол и сульфосалициловую кислоту также растворяют отдельно. Непосредственно в рабочий раствор можно вводить антипиттинговые добавки, формалин и хлорамины. Все эти операции проводятся при интенсивном перемешивании.

После внесения в раствор всех компонентов его объем доводят до необходимой величины, и раствор подвергают очистке. Современные растворы для блестящего никелирования не требуют частой очистки; обычно достаточна обработка активированным углем, включая применение пероксида водорода. В начальный период применения электролита используют следующую процедуру очистки: в раствор понемногу вносят при перемешивании свежееосажденный основной карбонат никеля (до pH около 5,0) и 1 г/л пероксида водорода, продолжая перемешивать около получаса. (Карбонат никеля получают действием соды на раствор сульфата никеля.) Далее к раствору добавляют активированный уголь из расчета 2–3 г/л и вновь перемешивают раствор около двух часов, после чего дают отстояться и фильтруют.

Такую обработку раствора выполняют периодически, по мере необходимости. При этом может потребоваться и окислительная обработка перманганатом; в этом случае следует избежать введения

избыточного количества KMnO_4 , что может привести к ухудшению свойств покрытия. Поэтому необходимое количество окислителя определяют по данным химического анализа. В последнее время для очистки растворов используют также ионообменные установки.

После завершения этих операций раствор подкисляют до pH 3,5 и прорабатывают при катодной плотности тока $2\text{--}3\text{ мА/см}^2$ и температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч или более. При этом желательно использовать возможно большую площадь поверхности катодов при непрерывном перемешивании и фильтрации.

Подкисляют электролит никелирования разбавленной (1:4) серной или сульфаминовой кислотой (в зависимости от типа раствора), а подщелачивают — свежееосажденным карбонатом никеля.

13.5.4. Аноды

Никелирование обычно выполняется с растворимыми никелевыми анодами. В принципе в качестве анодов пригодны любые пластины, листы или стержни из достаточно чистого никеля. Однако никелевые аноды имеют склонность к пассивированию (особенно при высоких pH), а также к шламообразованию. Поэтому самые общие рекомендации заключаются в использовании невысоких анодных плотностей тока, введении в состав электролитов активирующих веществ (обычно ионов хлорида, иногда — фторида), а также помещении анодов в чехлы из специальных тканей. Нежелательными примесями в никелевых анодах являются железо, медь и цинк.

Никель, предназначенный для применения в качестве анодов, можно подвергнуть рекристаллизации с целью увеличения размеров зерен примерно до 50 мкм. Однако для снижения образования шлама и устранения склонности к пассивированию обычно выпускают специальные литые аноды, содержащие небольшие количества серы (до 0,01%), а также небольшие количества оксида никеля, углерода и кремния. В процессе растворения на их поверхности образуется пленка, которая не мешает растворению, но препятствует выпадению частиц шлама.

Удобны специальные аноды, имеющие овальное или ромбовидное сечение: в процессе растворения их поверхность уменьшается незначительно.

13.5.5. Корректирование растворов и удаление нежелательных примесей

Цинк, медь, железо и некоторые другие примеси ионов металлов удаётся удалить при стандартной очистке электролита. Более сложно избавиться от примеси ионов хрома. Прежде всего необходимо ионы Cr(VI) перевести в Cr(III) путем добавления бисульфита натрия: 3 г на 1 г Cr(VI) по данным анализа. Трехзарядные ионы хрома удаляются в виде осадка гидроксида при подщелачивании раствора до pH выше 5,5.

Примеси различных органических веществ удаляют путем добавления перекиси водорода или марганцовокислого калия, как это описано выше.

Корректировать электролит следует периодически, причем прежде всего необходимо следить за кислотностью, поддерживая ее уровень, как это указано выше, путем добавления разбавленной кислоты. Корректирование по добавкам следует производить по мере пропускания определенного количества электричества, которое для разных добавок различно. Например, после пропускания 1000 А·ч уменьшение концентрации бутиндиола составляет 30 г, сахараина 10 г, фталимида 5 г. Кроме того, блескообразователи вводят просто по мере ухудшения блеска, а антипиттинговые добавки — при появлении питтинга.

Некоторые добавки требуют периодического проведения химического или спектрофотометрического анализа, обычно после пропускания 10–20 А·ч.

13.5.6. Осаждение сплавов на основе никеля

Ni–Co. Сплавы никель–кобальт представляют интерес благодаря их механическим свойствам и как возможный магнитотвердый материал. Сплавообразование часто улучшает механические характеристики материалов, применяемых в электроформинге. При соответствующей структуре пленки сплавы Ni–Co характеризуются относительно высокой коэрцитивной силой.

Для их получения применяют растворы, содержащие по 150 г/л сульфатов никеля и кобальта (либо по 200 г/л соответствующих сульфаматов), а также 30 г/л борной кислоты и 15 г/л хлорида магния или калия. В качестве антипиттинговой добавки вводят 0,1–1 г/л лаурилсульфата натрия.

Сульфатный раствор лучше работает при pH 4–5 и температуре 40–60 °С, сульфаматный при pH 2–4 и 20–25 °С. Плотность тока в обоих случаях 10–25 мА/см². Состав сплава можно регулировать, изменяя соотношение концентраций солей кобальта и никеля в растворе.

Ni–Pd. Сплавы никель–палладий применяют в электронике в качестве электроконтактного материала как замену золота. Они дешевле и тверже чистого палладия. Осадки можно получать из раствора смешанного анионного состава, который готовят добавлением сульфаминовой кислоты (аминобензолсульфамида) к раствору хлоридных, амиохлоридных или аминосульфатных солей никеля и палладия с последующим доведением pH раствором аммиака до 8,3–8,5.

Ni–Re. Сплавы никель–рений обладают высокой износостойкостью и каталитической активностью. Раствор для их осаждения содержит 50 г/л сульфата никеля, 2 г/л перрената калия, 15 г/л винной кислоты, 20 г/л виннокислого натрия, а также 150 мл/л 25%-го раствора аммиака (pH 10). Альтернативный вариант: 0,5 М сульфата никеля, 0,05 М перрената калия и 0,2 М лимонной кислоты. Могут

быть получены осадки в широком диапазоне соотношений никеля к рению, выход по току достигает 50% и тем выше, чем меньше рения в осадке.

Ni–P. Сплавы никеля с фосфором, содержащие 10–15% P, обладают очень высокой твердостью. Для их получения в любой раствор никелирования добавляют 20–40 г/л гипофосфита натрия вместе с таким же количеством ортофосфата. Процесс ведется при температуре 90 °C и выше при pH 2,0–2,5.

Ni–Sn. Сплавы никель–олово исследуются довольно давно, известно об их высоких декоративных, коррозионно-защитных свойствах и долго сохраняющейся паяемости. Тем не менее до сих пор широкого применения по разным причинам они не нашли. Наиболее удобный и простой раствор для их осаждения содержит: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (250 г/л), SnCl_2 (50 г/л), фторида аммония (60 г/л). В качестве органической добавки применяется 8-хиолинсульфокислота (1,5 г/л). Рабочий раствор имеет pH 4,5, температуру 50–55 °C, работает при плотности тока 10–30 мА/см², с никелевыми анодами.

Осаждение очень важных сплавов никеля с цинком было рассмотрено выше в п. 13.4. Необходимо упомянуть также о весьма интересных перспективах электроосаждения сплавов никеля с другими металлами группы железа, а также с хромом, молибденом и вольфрамом. Во многих подобных случаях оказывается полезным применение лимонной кислоты, которая образует комплексные соединения (возможно, смешанные) с ионами этих металлов.

13.5.7. Удаление некачественных покрытий

Снятие никелевых покрытий производят анодным растворением при 8–10 А/дм² в растворе 600 мл/л серной кислоты, к которому добавляют 30 г/л глицина, 30 г/л сульфата магния и 25 г/л трибутиламина. Процесс ведется при комнатной температуре, со свинцовым катодом. Осадок толщиной 20 мкм при этом растворяется примерно за 10 мин.

13.6. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА

13.6.1. Свойства хромовых покрытий и области их применения

Хотя в электрохимическом отношении хром активен и имеет весьма отрицательный редокс-потенциал, он в большинстве случаев полностью покрыт очень тонкой пассивной пленкой, вследствие чего становится чрезвычайно коррозионно-стойким, обеспечивая катодную защиту основы. При этом многие его другие положительные качества, такие как высокая твердость и привлекательный внешний вид, делают хром незаменимым в качестве металла для финишной отделки. Многообразие этих качеств делает номенклатуру хромовых покрытий очень широкой, причем хром используется и как декоративное, и как твердое покрытие. Декоративные покрытия отличаются малой толщиной (менее 1,5 мкм).

13.6.1.1. Достоинства

1. Хромовые покрытия отличает высокая твердость (до 11 000 МПа) и износостойкость, что обеспечивает возможность резкого увеличения износостойкости поверхности покрытых хромом изделий. Он термостоек, причем сохраняет твердость вплоть до температур 350 °С, а остается устойчивым вплоть до 480 °С.
2. Хром сохраняет высокую коррозионную стойкость при высокой температуре. Он устойчив в холодных растворах серной и азотной кислот, в окисляющих растворах, не тускнеет в серо-содержащей атмосфере при температуре до 400 °С.
3. Хромирование обеспечивает очень хорошее сцепление покрытия с поверхностью стали или подслоя (обычно никеля или меди), практически не отслаивается, кроме того, обладает барьерными (антидиффузионными) свойствами.
4. Имеет низкий коэффициент трения по металлам, особенно со смазкой, пригоден в качестве антифрикционного материала. При этом осадки хрома с микротрещинами, образуемыми при осаждении, отлично удерживают смазку.
5. Хром допускает получение как очень тонких, так и толстых (до 0,5 мм) покрытий.
6. Имеет отличные декоративные свойства, не меняющиеся во времени даже в серосодержащих средах. Имеет высокую и стабильную отражательную способность, пригоден для отражателей.
7. Возможно получение черных неотражающих поверхностей с коэффициентом поглощения света до 97%, стойких в вакууме.

13.6.1.2. Недостатки

1. Имеет невысокую пластичность и склонен к образованию трещин. Хромирование приводит к снижению усталостной прочности стальной основы.
2. Хром нестойк в атмосфере фтористого и хлористого водорода.
3. Внутренние напряжения довольно высоки, наблюдается повышенная хрупкость и склонность к наводороживанию и растрескиванию.
4. Плохо паяется и сваривается, имеет низкую электропроводность.
5. Хромирование происходит при низком выходе по току, и при этом из шестизарядных ионов, в связи с чем высок расход электричества при невысокой скорости осаждения.
6. Неравномерное распределение тока и осадка по поверхности. Низкая кроющая и рассеивающая способность.
7. Необходимо очень строго поддерживать условия осаждения.
8. Электролиты и сточные воды токсичны и коррозионно-активны. Необходима локальная вентиляция. Образуется токсичный аэрозоль («туман») из-за газовыделения на электродах.

Перечислим наиболее важные области применения хромовых гальванопокрытий.

- Защитно-декоративные покрытия, главным образом с подслоями никеля и меди. Такие покрытия хорошо защищают стальную основу от коррозии, одновременно обеспечивая декоративный вид изделий. Защитно-декоративному хромированию подвергают детали автомобилей, мотоциклов и велосипедов, бытовой техники, медицинских инструментов, приборов и т. д. Толщина таких покрытий обычно составляет 0,5–1,5 мкм, однако в случае изделий из меди и ее сплавов толщина слоя хрома может достигать 10 мкм.
- Износостойкие и одновременно коррозионно-защитные покрытия. В основном с этой целью производится хромирование шеек валов, поршневых колец и стенок цилиндров двигателей внутреннего сгорания, измерительных инструментов, инструментов для холодной обработки металлов. В этих случаях толщина покрытий составляет около 10 мкм, но в отдельных случаях может достигать 50 мкм, а в случае поршневых колец вплоть до 200 мкм.
- С этой же целью производится хромирование штампов, матриц и пресс-форм (для неметаллических материалов). Такие покрытия к тому же снижают смачиваемость поверхности расплавленным материалом и предотвращают налипание, улучшая условия работы штампов и обеспечивая высокое качество поверхности готовых изделий. Толщина хромового покрытия штампов 20–60 мкм.
- Иногда хромирование применяют для защиты от коррозии крепежных изделий. Толщина покрытия в случае резьбовых изделий составляет примерно 0,01 от шага резьбы.
- Хромовые покрытия применяют для повышения отражательной способности поверхности в производстве прожекторов и различных отражателей, не тускнеющих при воздействии атмосферы и при повышенной температуре. Толщина слоя в этом случае 0,5 мкм.
- Реже хром применяется для восстановления первоначальных размеров изношенных деталей (в основном валов, втулок, коленчатых валов, шпинделей станков), изготовленных из закаленной стали. Толщина осадков до 0,2 мм.

13.6.2. Состав электролитов

Основой всех распространенных электролитов на основе шестивалентного хрома является хромовый ангидрид CrO_3 , раствор которого в воде является сильной кислотой, точнее, смесью кислот H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Выделение хрома в металлической форме при электролизе такого раствора возможно только в присутствии некоторых анионов,

каталитически действующих на процесс полного восстановления хрома до $\text{Cr}(0)$. Наиболее распространено добавление анионов сульфата SO_4 , обычно в виде серной кислоты, при соотношении (по массе) 1:100 по отношению к хромовому ангидриду.

Сходное с сульфатом действие оказывают анионы фторида F^- и SiF_6^{2-} . Современные растворы хромирования содержат смешанный сульфатно-фторидный катализатор, который работает лучше по сравнению с сульфатным, обеспечивая более высокую кроющую и рассеивающую способность, а также лучшее сцепление с основой. Фторид добавляют в виде NH_4F , до 6 г/л. (Следует иметь в виду, что растворы с фторидами довольно агрессивны, поэтому необходимо уделить внимание футеровке ванн винипластом и защите непокрываемых частей изделий.) Недавно начали применять некоторые соли органических кислот и алкилсульфоокислоты, в присутствии которых повышаются $\text{ВТ}_\text{к}$, РС, отражательная способность и твердость покрытий.

Концентрация раствора (в пересчете на CrO_3) обычно составляет 150–450 г/л, чаще 230–250 г/л (более разбавленные растворы используют для получения особо износостойких покрытий, концентрированные — для получения более мягких, полирующихся защитно-декоративных покрытий). Выход по току наиболее высок при концентрации около 250 г/л и возрастает при увеличении плотности тока.

Обычная концентрация каталитических добавок следующая. В чисто сульфатных растворах содержание сульфата в соответствии со сказанным выше составляет 0,01 от содержания хромового ангидрида; более высокая концентрация сульфата вызывает возрастание пористости покрытий. Комбинированная добавка может содержать, например, 2 г/л сульфата и 4 г/л кремнефторида натрия. Наряду с этим используют метансульфоокислоту или метилсульфохлорид (1–3 г/л), диоксид селена (3–4 мг/л). Сульфат можно вводить не только в виде серной кислоты, но и в виде сульфата стронция, который помещают в отдельную емкость. Эта соль малорастворима, и ее вводят в количестве, незначительно превышающем растворимость (около 6 г/л). При этом концентрация сульфата автоматически поддерживается на необходимом уровне. Такие растворы называются саморегулирующимися. В процессе приготовления таких электролитов сначала вводят углекислый стронций до израсходования сульфата, предварительно аналитически определив содержание сульфата в растворе, — он обычно является примесью в хромовом ангидриде.

Рекомендуемая оптимальная рабочая температура при хромировании 55 °С, однако следует учитывать требуемый характер осадка и величину плотности тока: эти величины связаны. Поскольку $\text{ВТ}_\text{к}$ выше при более низкой температуре, часто рекомендуют работать при 40 °С. Хром выделяется при потенциале ≈ -1 В.

13.6.3. Приготовление электролитов

Хромовый ангидрид растворяют в $\frac{3}{5}$ общего объема воды при температуре 60–70 °С. Вода должна быть свободна от ионов железа и никеля. Обычно используют хромовый ангидрид технической чистоты, который содержит некоторое количество сульфата. В связи с этим, прежде чем добавлять сульфат, необходимо проанализировать полученный раствор на содержание ионов сульфата. Если сульфат находится в избытке, его следует высадить путем добавления рассчитанного количества углекислого бария, предварительно смешанного с водой. Количество углекислого бария должно превышать количество сульфата в 2,2 раза. Затем раствор перемешивают и дают отстояться, после чего декантируют (сливают с осадка). Последний этап состоит в добавлении катализаторов и доведении объема раствора до заданной величины.

Готовый раствор должен содержать 2–3 г/л трехвалентных ионов хрома (не более 8 г/л); такая концентрация необходима для нормального протекания катодного процесса. Другие ионы металлов (железа, меди, никеля и т. д.), а также нитраты вредны, поэтому готовить раствор следует на деионизованной воде; можно использовать конденсат или дистиллат.

Если, наряду с указанными компонентами, раствор должен содержать какие-либо добавки, их вводят после растворения основных компонентов. Наконец, раствор прорабатывают током при температуре 50 °С при катодной плотности тока 0,1–0,15 мА/см² и анодной 15–20 мА/см². Пропускают до 6–8 ампер-часов на литр раствора.

13.6.4. Особенности

Хромирование обладает многими специфическими чертами, отличающими этот процесс от других в гальванотехнике. Во-первых, осадки хрома получают из растворов сильной кислоты, а не соли. Это влечет за собой ряд особенностей, в частности очень низкую величину рН и, соответственно, высокую скорость параллельного выделения водорода, а также низкий выход по току. Кроме того, электрохимический процесс выделения хрома является многостадийным. Переходы Cr(VI)→Cr(III) происходят очень быстро, в то время как промежуточные ионы Cr³⁺ являются стабильными, а процессы их дальнейшего восстановления до Cr²⁺ и далее до металлического хрома являются относительно медленными. Поэтому часть ионов Cr³⁺, образованных на катоде, успевает перейти в раствор. В дальнейшем наступает равновесие между скоростью этого перехода и скоростью окисления Cr³⁺ на аноде обратно в шестивалентную форму.

Плотность тока, при которой работают ванны хромирования, значительно выше, чем обычно применяемая в гальванотехнике, и достигает 1 А/см². Напротив, аномально низким является ВТ_к,

в общем случае составляющий 8–25% (типичная величина 15%). Низкой является РС вследствие очень малой поляризуемости электрода в рабочем интервале потенциалов, а также из-за увеличения BT_k с ростом плотности тока. Поэтому часто для улучшения распределения металла применяют дополнительные аноды и экраны.

Например, в типичном случае BT_k возрастает от 10 до 20% при увеличении плотности тока от 0,15 до 0,65 А/см²; это соответствует следующему соотношению между скоростью осаждения v (в мкм/мин) и плотностью тока i (выраженной в А/см²): $v \approx 1,7i - 0,14$. Мы полагаем, что использование подобной линейной связи удобнее, чем обычное применение данных по величинам BT_k , плотности тока и электрохимического эквивалента. Разумеется, коэффициенты зависят от конкретного электролита и температуры.

Очень важно при хромировании поддерживать не только соотношения концентраций компонентов, но также соотношение между *температурой и плотностью тока*. В целом имеется определенная связь между концентрацией раствора, температурой и плотностью тока. Обычно повышение температуры на 1 градус или повышение концентрации хромовой кислоты на 10 г/л соответствует повышению плотности тока на 20 мА/см². Особенно важно соответствие плотности тока и температуры при получении зеркально-блестящих покрытий.

Важно также, чтобы уже в начале процесса изделие имело необходимую температуру, поэтому массивные детали иногда приходится предварительно прогревать в воде (это много лучше, чем прогревать уже в растворе хромирования до включения тока).

При изменении условий сильно изменяются и *свойства покрытий*. Так, растворы для получения твердого хрома содержат 240 г/л CrO₃ и фторидно-сульфатный катализатор; они работают при 55–60 °С и катодной плотности тока 0,15–0,8 А/см² (анодная — в 1,3–1,5 раза ниже). При повышении температуры и плотности тока увеличивается износостойкость покрытий (но несколько снижается твердость), а при повышении концентрации CrO₃ может быть получен «молочный» хром. Это осадки беловатого цвета с очень низкой пористостью, почти без трещин и коррозионно-стойкие при повышенной температуре; их осаждают при температуре 65–70 °С и пониженной плотности тока на сталь без подслоя. Блестящие осадки хрома формируются только на блестящей (полированной) поверхности основы. Декоративные покрытия получают при пониженной температуре.

Существенную роль в суммарном процессе играет образуемая у поверхности катода *тонкая пленка*, состоящая из промежуточных продуктов электролиза с участием каталитических анионов. Механическое перемешивание может разрушить эту пленку, однако ультразвуковое перемешивание или проток электролита (около 1 м/с) допустимо.

Внутренние напряжения (ВН) в осадках хрома очень высоки, однако в толстых осадках они снижаются в результате образования трещин; напряжения могут быть более низкими в случае применения пульсирующего тока.

Одной из причин высоких напряжений является наводороживание; содержание водорода в осадках Cr достигает 0,05% по массе (обычно 2–5 см² на грамм). Нагрев до 200 °С позволяет существенно снизить содержание водорода.

Электрический режим осаждения и характер предварительной подготовки зависят от применяемой основы. При осаждении на сталь после анодной активации (1 мин при 0,3 А/см² в отдельном сосуде, во избежание загрязнения электролита ионами железа) в начале осаждения подается импульс с повышенной плотностью тока. При осаждении твердого хрома на предварительно нанесенный слой хрома применяется анодная активация, после которой ток увеличивают постепенно (в течение 1–2 мин) до нормальной рабочей величины. При осаждении на медь и ее сплавы изделия загружают в раствор под потенциалом (*hot wire*), в то время как в случае никелевого подслоя кратковременный контакт с электролитом без тока не является столь вредным для процесса.

13.6.5. Аноды

Хромовые аноды не применяют, поскольку они растворяются с образованием ионов Cr³⁺, избыток которых вреден для электролита. Обычно используют аноды из свинца, а лучше из его сплавов Pb–Sn или Pb–Sb. При эксплуатации эти аноды покрываются темно-коричневой пленкой пероксида свинца β-PbO₂; эта пленка, с одной стороны, играет положительную роль, поддерживая баланс по Cr(III); на ее поверхности трехзарядные ионы хрома, образованные на катоде при неполном восстановлении Cr(VI), вновь окисляются до шестизарядных. Анодная плотность тока для сохранения указанного баланса должна быть в 1,3–1,5 раза ниже катодной. С другой стороны, пленка имеет низкую проводимость, что увеличивает напряжение на электролизере и ухудшает распределение тока. С этой точки зрения лучшими являются свинцовые аноды, содержащие около 7% олова, либо сурьму вместе с оловом. Образующаяся на таких анодах пленка имеет достаточную проводимость. Аноды из чистого свинца приходится время от времени (обычно раз в смену) протравливать и дополнительно очищать механически.

Еще одна проблема возникает при использовании концентрированных растворов; в них на аноде образуется солевой слой из хромата свинца, который приходится периодически удалять.

В настоящее время есть тенденция к применению анодов из платинированного титана; их недостатком является отсутствие поддержания баланса по трехзарядным ионам хрома.

13.6.6. Корректирование электролита

Необходимым является периодическое корректирование растворов хромирования. Прежде всего, в раствор добавляют хромовый ангидрид, который растворяют в отдельной емкости и выделяют из него избыточный сульфат свежесажженным карбонатом (или гидроксидом) бария. Перемешанный раствор после отстаивания декантируют, после чего переводят в электролизер во время перерыва в его работе.

Концентрацию хромовой кислоты в ванне обычно определяют по измерениям плотности, которая зависит от содержания кислоты: $c = 1450(\rho - 1)$, где c — концентрация CrO_3 (в г/л), ρ — плотность раствора (в г/см³). Плотность при этом следует определять после остывания раствора до комнатной температуры.

При накоплении в растворе избыточного количества ионов Cr^{3+} раствор прорабатывают так же, как при первоначальном приготовлении. Можно, кроме того, увеличить поверхность анодов и некоторое время работать с перемешиванием; это позволит эффективно снизить концентрацию Cr^{3+} до необходимой величины.

Корректирование по ионам сульфата и другим катализаторам обычно проводят еженедельно на основании данных химического анализа. Вводят серную кислоту во время перерыва электролиза, затем раствор перемешивают.

Крайне желательна периодическая декантация или фильтрация раствора.

13.6.7. Хромирование из растворов на основе трехзарядных ионов хрома

В последние годы проявляется значительный интерес к так называемому *трехвалентному хромированию* в связи с вредностью Cr(VI) для окружающей среды. Имеется несколько многообещающих рецептов, из которых, правда, ни одна еще не нашла широкого применения. Мы можем рекомендовать следующий раствор (состав указан в г/л): $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100–150), оксалат калия (20–30), сульфат алюминия гидрат (100), сульфат калия (80) [1]. Этот электролит работает при pH около 2,0 или несколько ниже, при температуре 35–40 °C и плотности тока 0,2–0,5 А/см², имеет довольно высокие выход по току и рассеивающую способность.

13.7. ЖЕЛЕЗО И ЕГО СПЛАВЫ

Электрохимически осажденное железо отличается от обычного металлургического более высокой твердостью, что обусловлено очень мелким размером зерен и включениями углерода и водорода при электрохимическом процессе.

Применяется железнение главным образом для осаждения толстослойных покрытий при восстановлении изношенных деталей,

а также в сплавах как компонент магнитных слоев. Имеются и специфические области: так, в полиграфии покрывают железом медные клише для увеличения срока их работы. Железом покрывают также пластины из твердых сплавов, когда их присоединяют наплавкой к держателю (при этом улучшается прочность присоединения).

Типичный сульфатный раствор для осаждения железа содержит 200–400 г/л сульфата двухвалентного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, к которому можно добавить 50–70 г/л сульфата калия, магния или алюминия; растворы подкисляют 1–2 г/л щавелевой, серной или соляной кислот. В таких растворах можно работать при температуре 20–40 °С и плотности тока до 50–60 мА/см² (выход по току составляет в среднем около 85%).

Основные компоненты более распространенных хлоридных электролитов — хлорид двухвалентного железа (хлористое железо) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (200–500 г/л, преимущественно 300–350 г/л) и соляная кислота (до 3 г/л; при более высоком содержании кислоты резко уменьшается выход по току). Иногда добавляют также хлориды кальция, калия или натрия. Растворы этого типа пригодны и при 20–40 °С, но чаще их используют при нагревании до 80–90 °С (кислотность горячих растворов должна быть выше).

Хлоридные растворы иногда готовят и химическим растворением малоуглеродистой стали (в виде стружки) в теплом 1:1 растворе соляной кислоты при хорошей вентиляции.

Плотность тока в растворах данного типа может изменяться в широких пределах и может быть много выше, чем в сульфатных (до 0,5 А/см²). Выход по току несколько выше (до 90%), а внутренние напряжения в покрытиях ниже. Следует, однако, иметь в виду, что хлоридные растворы много более агрессивны по сравнению с сульфатными. Из хлоридных электролитов можно получать довольно износостойкие покрытия значительной толщины — вплоть до миллиметров.

Электролиты перед началом эксплуатации нуждаются в длительной проработке током (1–2 мА/см²).

Для контроля содержания хлорида железа в простых электролитах достаточно измерить их плотность ρ при комнатной температуре. Содержание хлорида железа c (в г/л) находят по формуле: $c = 1740(\rho - 1)$, где ρ — его плотность в г/см³.

Растворы с концентрацией 200–300 г/л часто применяют для восстановления изношенных деталей; при плотности тока около 300 мА/см² и температуре до 80 °С они позволяют получать твердые слои железа более миллиметра толщиной. По мере увеличения концентрации раствора осадки получаются все более мягкими.

Покрывают более высокого качества можно получать из метилсульфатных и сульфонатных растворов, но они пока недостаточно доступны, а сами процессы мало изучены.

При электроосаждении железа применяют растворимые аноды из малоуглеродистой стали, помещенные в чехлы во избежание загрязнения раствора анодным шламом. Иногда в дополнение к ним навешивают свинцовые аноды. Стальные аноды растворяются не только электрохимически, но и химически, поэтому при низких и средних плотностях тока анодный выход аномально высок, в результате чего электролит обогащается железом. Суммарная площадь анодов должна несколько превышать площадь катодов.

Кроме того, выделение железа всегда происходит параллельно с выделением водорода; абсорбированный осадком водород, который приводит к охрупчиванию осадка, можно частично удалить с помощью термообработки, хотя некоторая часть водорода остается в решетке металла вплоть до температуры плавления. Перед началом процесса рекомендуют проводить катодную активацию в растворе серной кислоты с добавлением сульфата железа с последующей тщательной промывкой.

Сплавы железа с хромом можно получить из сульфатных растворов, содержащих сульфата хрома в 4–5 раз больше по сравнению с сульфатами железа (II) и никеля и имеющих pH около 2,2–2,3 (поддерживается аминокислотой, которая, кроме того, образует комплексные соединения) при комнатной температуре, с платиновыми или стальными анодами. Выход по току в таких растворах невысок, сплавы содержат в среднем 10–20% хрома. Введением в стандартный хлоридный раствор железения 10–15 г/л $\text{NaN}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно получить очень твердые фосфорсодержащие осадки.

Одна из основных проблем, возникающих при осаждении железа, особенно для получения магнитных материалов, заключается в возможности окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} растворенным в электролите кислородом или на аноде. Наряду с локальным повышением pH вблизи катода вследствие выделения водорода (до 0,7 единицы pH) это приводит к выпадению гидроксида Fe(III) , который соосаждается с металлом. Это вызывает хрупкость осадков, уменьшает намагниченность насыщения слоев Fe и влияет на их магнитные свойства, создавая дефекты, препятствующие движению доменных границ.

13.7.1. Электроосаждение мягких магнитных материалов

Сплавы, образуемые металлами группы железа друг с другом, особенно сплавы железо–никель, применяются для изготовления головок магнитных записывающих устройств и микромасштабных магнитных компонентов. Выбор этих материалов связан с уникальным сочетанием в них большого магнитного момента, высокой магнитной проницаемости и низкой коэрцитивной силы (менее 1 эрстеда).

Исторически, первым материалом, использованным для магнитных головок, был пермаллой — сплав Ni–Fe, имеющий намагничивание насыщения 1 Т. Позднее были разработаны процессы электроосаждения материалов с более высоким магнитным моментом, от богатых железом сплавов Ni–Fe до Fe–Co–Ni и, наконец, до сплава Fe с 35% Co, ферромагнитного материала с максимальным намагничиванием (2,4 Т).

Растворы, применяемые для осаждения этих сплавов, являются слабокислыми ($\text{pH} \approx 2 - 3$) и могут содержать как сульфаты, так и хлориды. Концентрация ионов металлов определяется отчасти составом требуемого сплава, а также тем фактом, что эти металлы демонстрируют так называемое аномальное соосаждение, т. е. менее благородный металл сплава осаждается преимущественно. Например, чтобы осадить пермаллой, концентрацию соли никеля (0,5 М) приходится брать в 50 раз более высокую по сравнению с концентрацией железа (0,01 М). Кроме того, необходимо буферирование для того, чтобы ограничить повышение pH у электрода, вызванное выделением водорода; это достигается применением борной кислоты (0,4 М).

Для лучшего контроля магнитных свойств и для снижения внутренних напряжений применяют добавки, из которых наиболее распространен сахарин (0,1–1 г/л), лаурилсульфат, додецилсульфат (или сульфонат) натрия (0,01–0,5 г/л).

Поскольку Fe, Co и Ni примерно одинаково диссоциируют в растворах, приготовление электролитов производится так же, как и при осаждении никеля.

Далее приведены типичные составы растворов и условия осаждения мягких магнитных сплавов с высоким магнитным моментом. Выбор между сульфатными и хлоридными растворами соответствует компромиссу между скоростью осаждения и напряжениями в осадках: преимуществом сульфатов являются низкие напряжения, преимуществом хлоридов — высокая скорость осаждения. Концентрация добавок должна соответствовать указанным выше величинам и периодически корректироваться.

Ni–Fe (пермаллой)

FeSO ₄ или FeCl ₂	0,01 моль/л
NiSO ₄ или NiCl ₂	0,5 моль/л
H ₃ BO ₃	0,4 моль/л
pH	2,5–3,0
Плотность тока	4–6 мА/см ²

Fe–Co–Ni

FeSO ₄ или FeCl ₂	0,01–0,02 моль/л
NiSO ₄ или NiCl ₂	0,12–0,15 моль/л
CoSO ₄ или CoCl ₂	0,1–0,15 моль/л
H ₃ BO ₃	0,4 моль/л
(NH ₄) ₂ SO ₄ или NH ₄ Cl	0,3–0,45 моль/л
pH	2,5–3,0
Плотность тока	3–4 мА/см ²

Fe–Co

FeSO ₄ или FeCl ₂	0,2–0,25 моль/л
CoSO ₄ или CoCl ₂	0,1–0,15 моль/л
H ₃ BO ₃	0,4 моль/л
NH ₄ Cl	0,3–0,45 моль/л
pH	2,5–3,0
Плотность тока	3–5 мА/см ²

13.8. ЛЕГКОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ: Bi, Cd, In, Pb, Sb, Sn. СПЛАВ Sn–Pb**13.8.1. Висмут**

Область применения висмута — главным образом в виде сплава с оловом, в котором он препятствует росту нитевидных кристаллов. Чистый висмут применяется значительно реже, например, как антифрикционное покрытие, более дешевое, чем индиевое.

Наиболее простым раствором для осаждения висмута является фторборатный, содержащий 350–380 г/л фторбората висмута и свободную борфтористоводородную кислоту (до 90 г/л). Осаждение производится при комнатной температуре и плотности тока 1–5 мА/см².

13.8.2. Кадмий

В силу более высокой стоимости, а также токсичности соединений кадмия, он применяется в промышленности много реже, чем цинк. Кадмий более стоек в морской атмосфере и вообще во влажном климате, а также в щелочных средах. Его применяют для покрытия стальных пружин, когда нельзя использовать цинк из-за наводороживания. Кроме того, кадмий обладает барьерными свойствами

(между сталью и алюминием), хорошей паяемостью, его можно деформировать вместе с основой, у него низкий коэффициент трения. Наряду с чистым кадмием применяют покрытия из его сплавов с оловом, никелем и цинком.

Электроосаждение кадмия, как и цинкование, производят из кислых растворов, имеющих относительно низкую РС, а также цианидных и хлораммонийных. Несколько употребительных составов приведены в табл. 13.9.

Таблица 13.9

Растворы кадмирования

Компоненты (г/л), условия	№ раствора		
	1	2	3
Сульфат кадмия	40–60	—	—
Хлорид кадмия	—	—	40–50
Оксид кадмия	—	25–40	—
Цианид натрия	—	80–130	—
Сульфат алюминия	240–250	—	—
Хлорид аммония	—	—	200–280
Хлорид натрия	—	—	30–40
Сульфат натрия	—	40–60	—
Гидроксид натрия	—	20–30	—
Уротропин	15–20	—	—
Тиомочевина	—	—	7–10
pH	4–6	—	—
Температура, °C	18–30	18–30	—
Плотность тока, мА/см ²	5–15	5–20	—

Раствор № 1 готовят, растворяя отдельно в горячей воде сульфаты кадмия и аммония, а также уротропин (гексаметиленetetрамин). Растворы сливают вместе в рабочей ванне и вводят добавки. Затем после перемешивания раствор подкисляют слабым (3%-м) раствором серной кислоты до pH около 5, после чего можно ввести предварительно отдельно растворенный в небольшом количестве воды препарат ОС-20 (при перемешивании). Раствор прорабатывают и доводят pH до 4,0–5,5. РС такого раствора не более 7%, потенциал выделения кадмия $\approx -0,3$ В.

Цианидный раствор (№ 2) получают растворением в растворе цианида натрия подготовленной заранее кашицы из оксида кадмия с водой (либо свежееосажденного гидроксида), и только после полного растворения добавляют растворы щелочи и затем остальные компоненты, также в виде отдельно приготовленных растворов. В раствор вводят 8–12 г/л декстрина; РС такого раствора много выше (22–25%), потенциал выделения металла $\approx -1,4$ В.

Хлораммонийный раствор (№ 3) готовят следующим образом. В $\frac{2}{3}$ общего объема раствора растворяют последовательно хлориды аммония, кадмия и натрия, после чего добавляют тиомочевину или полиэтиленгликоль, а также заранее замоченный (примерно на сутки) органический клей (1–2 г/л). Прорабатывают такой раствор при 0,3–0,4 А/дм². Аноды применяются кадмиевые при $i_a < i_c$.

13.8.3. Индий

Индий применяют как в виде сплавов со свинцом, кадмием и некоторыми другими металлами, так и в индивидуальном виде. Он более стоек, чем свинец, в среде минеральных смазочных масел, однако более легкоплавков. Индий имеет очень высокие антифрикционные свойства.

Для приготовления электролита проще всего анодно растворять металлический индий в растворе сульфаминовой кислоты при анодной плотности тока 100 мА/см².

После достижения концентрации сульфамата индия 100 г/л в раствор вводят сульфамат натрия (150 г/л), поваренную соль (50 г/л) и добавки декстрозы (6–8 г/л) и 2 г/л триэтаноламина. Электролиз ведут при рН 3,5, комнатной температуре и плотности тока 4–6 А/дм², с индиевыми анодами. Процесс характеризуется довольно высокими ВТ и РС.

Индиевые покрытия можно получить и из сульфатного раствора, содержащего 50 г/л сульфата индия и 10 г/л десятиводного сульфата натрия. В раствор, кроме того, вводят 10–12 г/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и добавку желатина как блескообразователя, рН раствора 2,0–2,7. Осаждение проводится при 20–25 °С и плотности тока около 30 мА/см²; ВТ около 70%.

13.8.4. Свинец

13.8.4.1. Свойства, преимущества и недостатки

Свинец сравнительно редко используется в качестве индивидуального гальванического покрытия. Это мягкий металл, не обладающий декоративным внешним видом. Свинцевание применяют главным образом для защиты сплавов железа, меди и алюминия от коррозии под действием серной кислоты и других соединений, содержащих серу.

Беспористые свинцовые покрытия толщиной 50–150 мкм и более довольно стойки в парах H_2S и SO_2 , а также в хромовой кислоте. Покрытия устойчивы на воздухе, в атмосфере хлора, в ряде органических сред (например, в бензине и других жидких топливах). Такая стойкость связана с образованием толстых защитных пленок. В тех средах, где образуемые соединения растворимы, свинец неустой-

чив — в частности, в уксусной кислоте, щелочах, в азотной кислоте и нитратах.

Наряду с этим, свинец обладает хорошими антифрикционными свойствами, особенно при образовании сплава с оловом и медью. Специфической областью применения свинцовых покрытий является собственно гальванотехника, где свинцеванию подвергают подвески (для их защиты от растворения в некоторых электролитах, например, при электрополировании). Свинец используют в качестве нерастворимых анодов (при осаждении хрома), а также для футеровки стенок и дний электролизеров.

Относительно новой областью является электроосаждение свинца в технологии источников тока; если ранее для этого использовался только литой свинец, то теперь находят применение и его осажденные слои.

Ни по механическим, ни по электрическим характеристикам свинцовые покрытия интереса не представляют. Можно отметить лишь легкость деформации освинцованных изделий из железа, в связи с чем их удобно использовать для штамповки.

Сам свинец, его соединения и электролиты для осаждения свинца довольно токсичны.

13.8.4.2. Составы растворов и условия осаждения

Составы электролитов для осаждения свинца просты: они содержат 150–200 г/л фторбората или фенолсульфоната свинца; иногда применяется фторсиликат. Первый из указанных растворов содержит дополнительно от 50 до 100 г/л борфтористоводородной кислоты, второй — от 25 до 40 г/л парафенолсульфоокислоты. Кремнефтористую кислоту добавляют до концентрации 100 г/л.

Если фторборат отсутствует, его можно получить добавлением оксида или карбоната свинца к раствору HBF_4 . Весь процесс заключается в следующем. HF помещают в сосуд (не стеклянный!), куда затем добавляют борную кислоту, в результате чего образуется борфтористая кислота. Далее постепенно и с осторожностью добавляется карбонат свинца. Иногда при этом выпадает осадок; это значит, что в HF содержится серная кислота.

Другие соли также могут быть получены растворением карбоната свинца (или оксида PbO) в соответствующих кислотах.

В качестве коллоидной поверхностно-активной добавки обычно рекомендуют использовать мездровый (столярный) клей, который предварительно замачивают в отдельной емкости для набухания. Используют также желатин, пептон и другие органические добавки такого типа, образующие коллоидные растворы. Борную кислоту также растворяют отдельно.

После введения всех добавок раствор доводят водой до необходимого объема.

Концентрация добавок составляет, как правило, 0,2–0,5 г/л. В отсутствие добавок все описанные растворы склонны к образованию дендритов при осаждении металла. Добавки расходуются при электролизе, и поэтому требуется периодическое корректирование или обновление электролита.

В ряде случаев применяют также щелочные растворы; такой раствор получают, например, растворением PbO в 4М растворе натриевой щелочи; окончательный раствор, полученный после разбавления, содержит около 5 г/л Pb (в виде металла) и 35–40 г/л щелочи. К этому раствору добавляют глицерин.

Осаждение производится при 10–20 мА/см²; рабочая температура 25–30 °С. В качестве анодов используется свинец, электролизер футеруется свинцом. В случае щелочного раствора используют стальные ванны.

Если во фторборатном растворе анодно растворить 20–30 г/л индия, то из полученного раствора можно осаждать сплав свинец–индий, обладающий высокими антифрикционными свойствами. Индий растворяют при анодной плотности тока 5 А/дм², со стальными катодами.

13.8.5. Сурьма

Как и висмут, сурьму в гальванотехнике применяют почти исключительно в виде сплавов (с серебром и оловом) — как добавку к основному металлу, улучшающую свойства осадка по сравнению с чистым металлом. Однако и покрытия из чистой сурьмы представляют определенный интерес как коррозионно-защитные.

Чистую сурьму можно получить из раствора, содержащего 50–100 г/л сурьмянистого ангидрида Sb_2O_3 (50–100 г/л), лимонную кислоту (300–350 г/л, часть можно заменить глюконовой кислотой) и цитрат калия или натрия (200 г/л). Рабочая температура от 30 до 60 °С, осаждение ведется с анодами из сурьмы. Катодная плотность тока составляет от 10 до 30 мА/см²; выход по току превышает 95%.

13.8.6. Олово

13.8.6.1. Свойства и особенности

Олово является анодом по отношению к меди и ее сплавам, а по отношению к стали — катодом (в присутствии органических кислот оно оказывается анодом и по отношению к стали). Это один из лучших металлов в смысле защиты стали от коррозии. Наряду с этим олово защищает медные проводники от воздействия серы, присутствующей в резиновой изоляции. В силу нетоксичности олова и его соединений оловянные покрытия широко используют для консервной тары, посуды (особенно молочной) и столовых приборов.

Олово обладает хорошей адгезией к основе, оно пластично, легко выдерживает механическую обработку, обладает низкой пористостью (особенно после оплавления) и относительно невысоким переходным сопротивлением.

Недостатками олова являются его низкая твердость, нестойкость в морской атмосфере (питтинговая коррозия), склонность к окислению при повышенных температурах. Чистое олово склонно к образованию нитевидных кристаллов (вискеров) на поверхности в течение нескольких недель или месяцев после осаждения (в случае сплавов процесс роста нитей резко замедляется). При низкой температуре происходит переход белого олова в серое, и покрытие рассыпается. При нанесении на латунную основу необходим никелевый или медный подслои для предотвращения диффузии цинка в олово.

Олово можно осаждать как из кислых, так и из щелочных растворов.

Кислые обладают очень низкой РС (4–6%), работают только в присутствии органических добавок и притом пригодны только для изделий достаточно простой формы. Чаще всего их используют при изготовлении луженой жести. Ионы олова в них двухзарядны.

Щелочные (станнатные) растворы имеют значительно более высокую РС (23–27%), могут работать без органических добавок и отличаются, наряду с высоким рН, валентным состоянием олова. В щелочных растворах олово находится в виде анионов станната, где олово является четырехвалентным.

Поэтому теоретический расход электричества (при том же количестве выделенного металла) оказывается в щелочных растворах вдвое выше, а практический — почти втрое, так как в щелочных растворах ниже выход по току.

Оловянные покрытия после осаждения часто оплавляют, для чего их после высушивания помещают на 10–15 с в нагретое до 250 °С касторовое масло или глицерин. Используют также оплавление в печах (при температуре около 500 °С) после предварительного нанесения флюса из смеси хлоридов цинка и аммония. После оплавления паяемость покрытий сохраняется дольше.

В качестве функциональных покрытий применяют в основном не чистое олово, а сплавы на его основе.

13.8.6.2. Состав растворов и условия осаждения

Составы наиболее характерных электролитов оловянирования (лужения) приведены в табл. 13.10. Рабочая плотность тока в кислых растворах составляет 10–20 мА/см², при перемешивании до 30 мА/см²; соответствующий катодный потенциал до –0,7 В. Щелочные растворы работают при нагревании (70 °С) и при плотности тока до 50 мА/см², потенциал около –1,5 В.

Толщина получаемых покрытий может быть существенно различной. Для консервной тары достаточно 1 мкм, для защиты медных

Таблица 13.10

Растворы оловянирования

Компоненты (г/л)	1	2	3	4
Сульфат олова	60–80	—	—	30–40
Хлорид олова	—	100–110	—	—
Станнат калия	—	—	120–150	—
Серная кислота	40–60	—	—	100–120
Фенолсульфоновая кислота	40–50	—	—	—
Гидроксид калия	—	—	20–25	—
Ацетат калия	—	—	20–25	—
Хлорид аммония	—	60–80	—	—
Желатин (клей)	1–2	—	—	—
Нафтол	1	—	—	—
Формалин (37%)	—	—	—	5–10
Бутиндиол	—	—	—	6–10
Пирофосфат калия	—	300–400	—	—

проводов от серы достаточной является толщина 5 мкм, для защиты от азотирования — 10–12 мкм, а для пищевой посуды применяют покрытия толщиной до 30 мкм.

Для приготовления кислых электролитов сначала растворяют в половинном объеме воды расчетное количество серной кислоты, добавляя ее небольшими порциями. Затем растворяют фенолсульфоновую кислоту и, наконец, сернокислое олово. Желатин растворяют отдельно в небольшой порции теплой (не горячей!) воды, альфа-нафтол растворяют в этаноле. Эти растворы добавляют к части основного раствора и перемешивают, после чего эту часть соединяют с остальным раствором и добавляют воду до необходимого объема.

Если вместо желатина и нафтола применяются специализированные фирменные добавки, то их добавляют в соответствии с индивидуальными рекомендациями выпускающей фирмы. Если же используется клей (мездровый), то его предварительно замачивают.

Примерно через сутки раствор необходимо отфильтровать, после чего производится его проработка в течение нескольких часов при 2–3 мА/см² со стальным катодом. Раствор нуждается в периодической фильтрации и корректировании pH.

Еще один тип сульфатных электролитов отличается тем, что содержит формалин. Его вводят в раствор после растворения серной кислоты и охлаждения до комнатной температуры. Раствор можно эксплуатировать только в присутствии добавок (смесь синтанол ДС-10 или заменяющих его веществ с блескообразователем, например, бутиндиолом). Эту смесь разбавляют этанолом, тщательно перемешивают и также при перемешивании, небольшими порциями вносят

в ванну. При осаждении олова широко применяют также полимерные добавки — обычно производные полиэтиленгликоля.

Для приготовления станнатного раствора растворяют едкий натр (или едкий калий) и после его полного растворения в горячий раствор добавляют отдельно подготовленный раствор станната (метаоловянно-кислого) натрия или калия при сильном перемешивании и затем раствор ацетата натрия. Раствор должен отстояться в течение суток, после чего его декантируют в рабочий электролизер и добавляют воды до необходимого объема. Раствор необходимо проработать, причем оловянные аноды должны покрыться золотистой пленкой. Это необходимо для того, чтобы при растворении анодов не образовывались ионы двухзарядного олова. Для данного процесса ионы Sn^{2+} являются вредными и не должны содержаться в концентрации более 2 г/л, иначе их необходимо окислить путем добавления к раствору 1 г/л 10%-го пероксида водорода. Щелочные растворы должны иметь светло-серый (до соломенного) цвет. Растворы на основе соединений калия допускают более высокую плотность тока.

Из щелочных электролитов иногда выпадает осадок гидроксида олова. В таких случаях раствору дают отстояться (как во время приготовления) и затем фильтруют или декантируют. Избыток щелочи приводит к снижению ВТ, поэтому ее нейтрализуют уксусной кислотой. Щелочные растворы, как и многие другие типы электролитов, очень чувствительны к присутствию хлоридов, поэтому следует внимательно относиться к операциям промывки после любой обработки в хлоридсодержащих растворах.

Иногда используют фторборатные электролиты, которые готовят на основе фторбората и борфтористоводородной кислоты, либо путем растворения гидроксида олова (свежеосажденного при добавлении щелочи к хлориду олова) в избытке HBF_4 .

Корректируют кислые электролиты по добавкам, если их концентрация снизилась ниже допустимого предела (тогда качество осадков падает и снижается РС). При этом напряжение на ванне уменьшается на 0,15–0,20 В, что в первую очередь и свидетельствует об израсходовании добавки и необходимости корректирования раствора. Добавляют (растворяя в отдельной порции, как и при первоначальном приготовлении электролита) примерно 50% первоначального количества добавок.

Корректирование станнатных растворов по добавкам производят после пропускания 3–4 А·ч/л путем добавления около 1 г/л блескообразователя. Кроме того, после достаточно длительной эксплуатации (300–400 А·ч/л) рекомендуют производить продолжительную обработку активированным углем (3–4 г/л, периодическое перемешивание в течение суток и фильтрация). Это необходимо делать 4–5 раз в год.

Оловянные аноды не должны содержать примесей кадмия и свинца. При эксплуатации кислых ванн аноды можно не извлекать из раствора. Черный налет, который образуется на поверхности анодов,

следует время от времени смывать водой. Анодная плотность тока до 20 мА/см².

Аноды при щелочном оловянировании следует завешивать и вынимать под током, а также периодически очищать от шлама. Для формирования поверхностной пленки на анодах, необходимой для их правильного растворения, сначала работают при повышенной анодной плотности тока (до 80 мА/см²) с какими-либо вспомогательными катодами. Во время перерывов электролиза аноды из станнатных растворов желательно извлекать.

Удалить оловянные покрытия можно путем их анодного растворения в растворе 120 г/л поваренной соли при 30–40 °С и напряжении около 6 В со стальным катодом.

13.8.7. Олово–свинец, олово–висмут, олово–цинк

Наилучшим в настоящее время типом растворов для получения покрытий сплавом Sn–Pb являются фторборатные растворы. Имеются также метансульфоновые электролиты, которые менее коррозионно-активны и дают сплавы, более равномерные по составу. Имея еще некоторые преимущества, такие ванны являются более перспективными, особенно для печатных плат. Другие типы растворов менее распространены.

Для различных областей применения получают сплавы, содержащие от 5 до 97% олова. Такие вариации состава сплава возможны только путем изменения соотношения концентраций ионов металлов в растворе. Осадки, содержащие 60–65% олова (покрытие под пайку, для печатных плат), получают из раствора, содержащего 40 г/л фторбората олова и 20 г/л фторбората свинца, а также 100 г/л свободной борфтористоводородной кислоты HBF_4 . Добавляют также 25–30 г/л борной кислоты и органические добавки; часто это 0,8–1 г/л пептона или клея. Такой раствор стабилен и удобен в эксплуатации. Содержание пептона можно анализировать колориметрически. Как правило, наилучшей паяемостью обладают покрытия, полученные при минимальном содержании органических веществ в электролите.

Часто к раствору добавляют до 1 г/л гидрохинона в качестве антиоксиданта, а также бета-нафтол. В последнее время рекомендуют также некоторые полиэтокси-соединения.

Электролиз ведут с литыми свинцовыми анодами достаточно высокой чистоты. Наиболее вредными примесями являются медь, сурьма, висмут, цинк и мышьяк. При увеличении содержания свинца в растворе сплав также сильно обогащается свинцом и может быть использован для покрытия вкладышей подшипников. Как и в случае осаждения чистого олова, требуется обработка активированным углем.

Метансульфоновые растворы отличаются втрое меньшим содержанием металлов при удвоенном содержании кислоты.

Сплавы олово—висмут, содержащие небольшие количества висмута (препятствующие росту нитевидных кристаллов при эксплуатации изделий с покрытием), получают из раствора, содержащего 35–45 г/л сульфата олова, 1 г/л сульфата или нитрата висмута, 120 г/л серной кислоты, а также 5 мл/л формалина, 5 г/л мездрового клея и органический блескообразователь. Можно пользоваться и щелочным раствором, содержащим 200 г/л станната калия, 1 г/л висмутата калия и 20 г/л гидроксида калия. В этом случае работают со стальными анодами.

Имеется несколько типов растворов для осаждения сплавов олово—цинк. В последнее время, наряду с цианидными, применяют нейтральные бесцианистые ванны. Олово содержится в них в виде Sn(II); осадки содержат 70–90% олова. Можно рекомендовать также пирофосфатный электролит с добавкой тиазинового красителя метиленовый голубой (для стабилизации двухзарядных ионов олова).

13.9. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ: Pd, Pt, Rh

Хотя электрохимическим осаждением можно получить покрытия из всех металлов подгрупп платины и рутения, достаточно широко применяют осаждение трех из них — родия, палладия и платины. Эти металлы характеризуются высоким редокс-потенциалом. Их электроосаждение производят из однотипных электролитов, хотя оптимальные составы различаются в соответствии с тем, каковы наиболее стабильные ионные формы металлов в растворах.

13.9.1. Палладий

Палладий отличается прежде всего уникальной способностью поглощать водород, а также особой каталитической активностью. Именно поэтому его используют при химической металлизации. В целом палладий как металл для функциональных покрытий можно охарактеризовать следующим образом.

13.9.1.1. Достоинства

1. Высокая износостойкость, хорошо работает в условиях трения.
2. Обладает невысоким переходным электросопротивлением, стабильным при температуре до 400 °C.
3. Имеет высокую коррозионную стойкость в различных средах, на воздухе не тускнеет.
4. Может применяться как барьерный слой, особенно как подслой под золото, имеет низкую пористость.
5. Покрытия пригодны для пайки и сварки.

13.9.1.2. Недостатки

1. Удельное электросопротивление в несколько раз выше, чем у серебра и золота.
2. Сильно наводороживается, имеет высокие внутренние напряжения, склонен к растрескиванию при толщинах свыше 5 мкм.
3. Темнеет при взаимодействии с органическими средами.
4. При пайке может образовывать хрупкие интерметаллические соединения.

13.9.1.3. Растворы и условия осаждения

Растворы для палладирования готовят на основе хлорида палладия $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления 1 л стабильно работающего раствора, дающего покрытия с невысокими внутренними напряжениями, хлорид, разведенный в воде в виде кашицы, постепенно добавляют к теплomu 25%-му раствору аммиака в соотношении 15–20 г хлорида (тетрагидрата) на 100–150 мл раствора аммиака. При этом сначала выпадает осадок диаминохлорида палладия, быстро растворяющийся в избытке аммиака. Затем к раствору добавляют 25–30 г хлористого аммония, доводят pH до 9 и добавляют воды до 1 л.

Осаждение проводится при 18–25 °С, плотность тока 3–4 мА/см², потенциал $\approx -0,5$ В. К раствору полезно добавить 0,2–0,3 г/л протальбиновой кислоты, в присутствии которой формируются беспористые блестящие покрытия. С этой же целью можно использовать малеиновый ангидрид (0,15 г/л) и/или хинолин (0,1 г/л).

Палладиевые аноды в электролите не растворяются, поэтому равным образом можно применять платину и платинированный титан. На аноде выделяются кислород и хлор, в результате чего может измениться состав раствора. В связи с этим рекомендуют анодное пространство отделять пористой керамической диафрагмой, а в качестве анолита использовать раствор аммиака с добавлением смеси сульфата и карбоната аммония.

Более простой раствор для палладирования (особенно пригодный для осаждения палладия на серебряный или золотой подслои) содержит (в г/л) хлорида палладия 2–40, 25%-го раствора аммиака 150–200, сульфата аммония 20–50, соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) 10–20, а также содержит добавку 0,5–1 г/л сахараина. Раствор имеет pH 8,5–9,5 и работает при комнатной температуре. Оптимальная плотность тока 5–15 мА/см². Раствор также требует разделения катодного и анодного пространств, причем анолитом может служить раствор сульфата аммония (100 г/л).

13.9.2. Платина

Платина сравнительно редко применяется в качестве гальванического покрытия. В последнее время, однако, платина нашла применение для покрытия турбин и как электрокатализатор в топливных элементах

и других устройствах для преобразования энергии. Иногда ее применяют как коррозионно-стойкое покрытие. Кроме того, платинируют титан для получения нерастворимых анодов. В лабораторной технике применяют платинированную платину, в особенности при изготовлении стандартного водородного электрода. Некоторые свойства платины рассмотрены ниже.

13.9.2.1. Достоинства

1. Очень высокая химическая и коррозионная стойкость почти во всех средах.
2. Платина может быть использована в качестве анодного материала (в виде покрытия на титане), например при нанесении покрытий из золота или хрома.
3. Металл легко выдерживает нагревание на воздухе до 1000 °C и выше.
4. Пригодна в качестве материала для электрических контактов, особенно работающих при высокой температуре и в агрессивной атмосфере.
5. Имеет высокую стойкость против истирания.

13.9.2.2. Недостатки

1. Осадки Pt имеют высокие внутренние напряжения.
2. Металл и соли дефицитны и имеют высокую стоимость.
3. Платина способна легко диффундировать в другие металлы.

13.9.2.3. Составы растворов и условия осаждения

Исходным веществом для получения электролитов платинирования служит хлорид четырехвалентной платины PtCl_4 , который чаще применяется в виде $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Наиболее простой раствор, дающий покрытия сравнительно высокого качества, но пористые и неблестящие, состоит из 24 г/л этой кислоты и 120 г/л гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . К нему можно добавить 20 г/л двузамещенного фосфата аммония. Такой раствор можно применять при температуре от 20 до 50 °C при плотности тока 2–4 мА/см².

Менее пористые осадки (и при большей скорости осаждения) позволяет получать диаминодинитритный электролит. Его готовят, добавляя в горячий (90 °C) раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ десятикратный избыток нитрита натрия NaNO_2 , а после охлаждения еще и 5%-й раствор аммиака до нейтральной или слабощелочной реакции. В результате выпадает желтый осадок динитродиаминоплатины, который необходимо отделить и тщательно очистить перекристаллизацией. Рабочий раствор содержит 20–30 г/л этого вещества и около 100 г/л серной или лучше сульфаминовой кислоты.

Процесс осаждения идет при 60 °С и плотности тока до 10 мА/см², с платиновыми анодами. Этот раствор приходится корректировать по аммиаку, так как последний довольно быстро испаряется при рабочей температуре. Кроме того, раствор агрессивен, и покрытия желательно наносить по золотому или серебряному подслою.

13.9.3. Родий

Этот ценный металл имеет множество полезных качеств, перечисленных ниже. Преимущества родиевых покрытий делают их крайне желательными для рефлекторов, контактов и т. д., особенно при работе в жестких условиях.

13.9.3.1. Достоинства

1. Очень высокая твердость (свыше 8000 МПа) и износостойкость, значительный предел прочности, малая эрозия при работе в качестве контактного материала.
2. Очень высокая коррозионная стойкость практически во всех агрессивных средах, включая среды серосодержащие и с высокой влажностью.
3. Устойчив в растворах фторидов, в связи с чем пригоден при обработке устройств с кремниевыми полупроводниками.
4. Очень высокая и стабильная отражательная способность (более высокой обладает только серебро). Пригоден для покрытия отражателей, в том числе в виде тонких пленок поверх серебра. Оптические характеристики стабильны до температуры 350–450 °С.
5. Привлекательные декоративные качества.
6. Довольно высокая удельная электропроводность, низкое переходное сопротивление.
7. Сплавы родия с никелем, кобальтом, индием, вольфрамом и др. обладают уникальными свойствами (чрезвычайно высокая износостойкость и твердость в сочетании с химической стойкостью).
8. Обладает барьерными свойствами, пригоден в качестве барьера между слоями меди и золота, железа и серебра, предотвращая их взаимную диффузию.

13.9.3.2. Недостатки

1. Высокие внутренние напряжения (в основном вследствие наводороживания), склонен к растрескиванию при толщинах свыше 3 мкм.
2. Блеск поверхности покрытий снижается при увеличении их толщины.
3. Процесс осаждения требует высокой чистоты реактивов и воды. Невысокая воспроизводимость свойств осадков.
4. Растворы токсичны.

13.9.3.3. Составы растворов и условия осаждения

Для получения родиевых покрытий, как правило, применяют сернокислые электролиты на основе $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Концентрация этой соли в пределах от 15 до 35 г/л. Растворы содержат также серную кислоту (40–80 г/л) и сульфат магния (20–25 г/л). Для снижения внутренних напряжений в покрытиях считается целесообразным добавить 10–20 г/л сульфаминовой или 2–3 г/л селеновой кислоты.

Осаждение проводится при 20–40 °С, при плотности тока 8–20 мА/см², с родиевыми анодами, причем анодная плотность тока должна быть в 3 раза ниже катодной во избежание окисления ионов родия до более высокой валентности (это бывает заметно по изменению цвета раствора). При родировании используют и нерастворимые аноды (платинированный титан или платину). Выход по току составляет около 70%. Наносить родий лучше всего на никелевый подслоя.

Раствор можно приготовить и исходя из хлорида, который является наиболее доступной солью этого металла. После растворения хлорида в горячей воде к горячему раствору RhCl_3 добавляют 30%-й раствор щелочи.

После выпадения осадка гидроксида родия его необходимо тщательно (многократно) отмыть от следов хлорида, так как хлорид наряду с ионами железа, цинка и меди не должен присутствовать в электролите (их максимальная концентрация около 5 мг/л).

Еще один метод это перевод родия в раствор анодным растворением родиевых анодов в присутствии 2 г/л пероксида водорода при наложении переменного тока (50 или 60 Гц, 0,15–0,5 А/см²). Избыток пероксида удаляют кипячением, состав раствора корректируют серной кислотой и дополнительно вводят сульфат магния или сульфаминовую кислоту. Осадки из растворов, приготовленных анодным растворением, имеют более низкие внутренние напряжения.

Толщина родиевых покрытий 0,3–1,0 мкм, иногда до 3 мкм. При больших толщинах родий склонен к растрескиванию. По сравнению с чистым родием его сплавы с индием, никелем или кобальтом обладают лучшими характеристиками. Для получения таких сплавов пригоден сульфатно-сульфаматный раствор, в который достаточно ввести по 2–4 г/л солей этих металлов.

Электролиты родирования очень агрессивны, поэтому с ними следует работать в стеклянных или иных химически стойких электролизерах. Не следует забывать и о токсичности растворов.

13.10. НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ НИЗКОГО КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ

Каждый процесс имеет множество индивидуальных особенностей, однако некоторые из распространенных нарушений нормальной тех-

нологии свойственны практически всем процессам. В данном разделе рассматриваются наиболее общие нарушения.

1. Чаще всего наблюдаются нежелательные явления, связанные с плохой адгезией нанесенного металла, самопроизвольное отслаивание покрытия либо отслаивание при его механической полировке, а также шелушение или растрескивание. Причин этого может быть несколько, главная из которых — некачественная подготовка поверхности, в частности, это остатки жира или оксидов. Возможно также, что недостаточной оказалась промежуточная промывка или в раствор попали нежелательные примеси. При покрытиях с высокими внутренними напряжениями отслаивание наблюдается в случае слишком толстых осадков. Кроме того, мог быть нарушен режим загрузки деталей (загружали в отсутствие тока) или имели место перерывы тока, например, из-за плохих контактов. Иногда причиной отслаивания, а также повышенных внутренних напряжений (ВН) является пониженная температура раствора.

2. Дендриты, сильная шероховатость и «пригар» на краях и выступающих частях покрываемых деталей обычно возникают при нарушении электрического режима, а именно при завышенной плотности тока (возможно, неверно была определена площадь рабочей поверхности катода). Это же происходит и при слишком малом межэлектродном расстоянии или слишком неравномерном распределении тока. Для устранения таких неполадок следует снизить плотность тока либо ввести дополнительные катоды или экраны, а также увеличить расстояние между анодом и подвесками.

3. Грубая шероховатость всей поверхности, темный цвет покрытия указывают на наличие твердых механических примесей в электролите, чаще всего частиц анодного шлама. В этом случае достаточно отфильтровать весь раствор и, если необходимо, заменить анодные чехлы.

4. Если имеет место питтинг (точечное изъязвление), повышенная хрупкость, на покрытии возникают темные полосы, оно имеет неравномерный цвет и сероватый оттенок, то это свидетельствует о наличии органических примесей в растворе, недостаточном перемешивании, завышенной плотности тока или изменении pH электролита. Для очистки от органики необходимо обработать раствор активированным углем. Иногда причиной таких явлений могут быть присутствующие в растворе ионы посторонних металлов. Это устраняется проработкой раствора током.

5. Понижение блеска покрытий, особенно в углублениях и при пониженной плотности тока, говорит о снижении концентрации блескообразующей добавки ниже допустимой величины. Это происходит, если не было выполнено плановое корректирование после пропускания известного количества ампер-часов электричества. Тогда необходимо провести корректирование состава раствора по блескообразователю, доведя его концентрацию до допустимого верхнего предела.

6. Пассивация анодов, приводящая к очень высокому напряжению на ванне и зачастую к невозможности обеспечения правильного электрического режима осаждения, возникает вследствие неверно выбранной анодной плотности тока (как слишком высокой, так и слишком низкой), а также из-за недостатка веществ, активирующих растворение анодов. Это могут быть хлориды, свободный цианид, фторид, а также другие вещества (в зависимости от типа электролита). Иногда солевая пассивация анодов возникает при повышенной общей концентрации электролита.

7. Неполное (т. е. не по всей поверхности) или сильно неравномерное покрытие возникает при взаимном экранировании деталей на подвесках, неудачном расположении анодов, а иногда просто при низкой плотности тока. Если же покрытие вообще отсутствует или имеет очень малую толщину (и при этом может шелушиться), то, скорее всего, детали имели плохой контакт с подвесками, либо в процессе осаждения ток прерывался.

8. Иногда низким качеством отличаются осадки, формируемые из свежеприготовленного раствора. Это является следствием присутствия разнообразных примесей. Видимо, очистка и предварительная проработка раствора не были проведены или оказались недостаточными. Это может случиться, например, при смене поставщика реактивов или вообще при использовании новой партии реактива, которая может оказаться более загрязненной, чем предыдущие. Тогда необходимо дополнительно проработать раствор при низкой плотности тока.

9. Напротив, при длительной эксплуатации одного и того же раствора (особенно при работе с нерастворимыми анодами) наблюдается резкое снижение выхода по току, иногда сопровождаемое и ухудшением внешнего вида покрытия. Это говорит о понижении содержания осаждаемого металла в растворе, которое можно устранить простой корректировкой электролита.

10. Еще одной частой причиной получения некачественных покрытий является недостаточная промежуточная промывка детали или накопление вредных примесей в ванне промывки. Обычно приходится находить компромисс между необходимостью тщательной многократной промывки и требованием экономии воды. В настоящее время разработаны удобные и экономичные схемы промывки, позволяющие совместить эти требования.

11. Кроме указанных общих неполадок, каждый конкретный процесс имеет и свои индивидуальные, которые выражаются в появлении полос, питтинга или налета на изделиях, в низком сцеплении покрытия, «пригаре», темном цвете и т. д. Эти дефекты в большинстве случаев обусловлены отклонениями в составе раствора или режима осаждения. Наиболее часто это неправильная величина pH (слишком много или мало кислоты либо щелочи, недостаточное буферирование), неверная температура, накопление нежелательных примесей, выработка добавок, завышенная или заниженная плотность тока. Так,

в растворах хромирования чаще всего причиной нарушений является неправильное содержание сульфата или фторида либо ошибочный выбор плотности тока. В случае осаждения меди может быть, например, нарушено соответствие плотности тока содержанию ионов меди в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horkans J., Romankiw L. *Journ. Electrochem. Soc.* **124** (10), 1499 (1977).
2. Osaka T., et al. *Journ. Electrochem. Soc.* **144** (10), 3462 (1997).

СТРУКТУРА И МИКРОСТРУКТУРА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

14.1. ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАЛЛА

Физические, химические и механические свойства, а следовательно, и эксплуатационные качества электролитически осажженных металлов и сплавов отличаются от соответствующих свойств чистых металлургических материалов. Эти различия связаны с двумя основными факторами: с особенностями структуры и микроструктуры и с присутствием примесей. В случае электролитических сплавов играет роль также отличие их реальной фазовой структуры от равновесной диаграммы состояния.

Морфологические особенности поверхностной структуры осажженных металлов обсуждались в гл. 6. Понятно, что такие особенности в какой-то степени являются отражением внутренней структуры. Эффекты, связанные с соосаждением примесей, анализировались в гл. 11. В настоящей главе мы рассмотрим, как формируется внутренняя структура и микроструктура при электроосаждении.

Структура и микроструктура осадков металлов определяется в первую очередь количественными характеристиками процессов зарождения и роста кристаллов. Эти явления в случае электрохимического процесса происходят в сильно неравновесных условиях вследствие их значительной движущей силы — перенапряжения и наличия потоков вещества (и тепла). Скорость осаждения является довольно высокой, в результате чего формируемые структуры сильно дефектны и далеки от равновесия. В результате этого и свойства электролитических осадков сильно отличаются от равновесных объемных материалов, а их микроструктура ближе к структуре вакуумных конденсатов, чем к структуре массивных металлургических металлов. В частности, механические свойства осадков превосходят свойства сильно деформированных (наклепанных) образцов из-за высоких напряжений и дефектности.

Общепринятой классификации структур электролитических осадков до сих пор нет; единственная сколько-то успешная попытка (несколько усовершенствованная впоследствии Р. Винандом) была предпринята в 1950-е гг. Х. Фишером [1]. Фишер предложил рассматривать три типа структур: 1) базисно-ориентированную структуру

(слоистого характера, слои параллельны основе); 2) ориентированную полем текстурированную столбчатую (волокнистую, волокна перпендикулярны основе) и 3) неориентированную дисперсную (беспорядочно ориентированные мелкие кристаллы). Кроме того, он рассмотрел образование ориентированных полем отдельных изолированных кристаллов, а позднее были идентифицированы еще и кристаллы двойникового типа [2].

Более поздние исследования показали, однако, что действительность более сложна, и каждую структуру приходится описывать индивидуально, учитывая ее микроструктурные особенности. Так, наряду с абсолютной величиной размера зерен и степенью неравномерности их распределения по размерам, необходимо указывать преимущественную ориентацию зерен (текстуру), их форму, присутствие и плотность разного рода дефектов и т. д.

Соответствие между поверхностной морфологией и внутренней микроструктурой наблюдается не всегда, поэтому любая информация о морфологии должна быть дополнена методами, которые могут напрямую характеризовать внутренние области пленки.

Основной структурной характеристикой поликристаллического металла является зерно, его размер и форма, либо кластер из зерен, а также толщина и морфология межзеренных границ. Зерна называют также кристаллитами или просто кристаллами. Это наиболее крупные из областей металла, которые легко выявляются методом оптической микроскопии, особенно после полировки и металлографического травления. При этом каждое зерно отличается от соседних зерен по яркости, имеет равномерный контраст и хорошо выявленные границы. Зерна имеют размер от 0,1 мкм до нескольких мкм. Более чувствительные методы, такие как электронная микроскопия и методы рентгеновской дифракции, показывают, что зерна состоят из более мелких областей (так называемых «субзерен»), которые отделены друг от друга малоугловыми дислокационными (или двойниковыми) границами. Размер субзерен составляет от 10 до 100 нм.

В случае гальванических покрытий указанная «двухуровневая» иерархия довольно часто отсутствует, крупные зерна не выявляются, а имеются только субзерна. Иногда оптическая микроскопия не в состоянии определить размер очень малых зерен; в таких случаях рентгеновская дифрактометрия показывает размер областей когерентного рассеяния (ОКР) менее 100 нм. Эти области, в отличие от обычных субзерен, могут быть сильно разориентированы друг по отношению к другу. Распределение зерен по размерам может быть очень широким: например, в случае сплавов, наряду с зернами некоторого характерного размера, могут присутствовать и гораздо более мелкие зерна другой фазы. Что касается субзерен, то они могут быть разнообразны по форме — от тонких пластин, на которые как бы разбивается зерно плоскими двойниковыми границами, до

весьма условных областей, разделенных одной-двумя дислокациями и определяемых лишь рентгенографически.

Еще одной структурной характеристикой осадков является их текстура, которая означает наличие некоторой преимущественной кристаллографической ориентации зерен. Эта особенность может быть иногда важной, так как текстура, приводя к анизотропии, влияет на свойства гальванопокрытий.

14.2. ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Границы зерен и субзерен характеризуются своим строением и углом разориентации соседних зерен (малоугловые и высокоугловые границы), а также наличием посторонних включений. Относительная доля высокодефектного материала вблизи границ зерен является важной характеристикой поликристаллического материала.

Толщина межзеренной границы обычно оценивается в 2–3 периода решетки a в чистых металлах. Таким образом, если средний размер зерна равен D , то общая площадь межзеренных границ на единицу объема составит примерно $3k/D$, где k — форм-фактор, близкий к единице. Следовательно, для толщины границы, равной $2a$, объем дефектного материала составит $V=6ka/D$. Поэтому доля пограничного материала обратно пропорциональна диаметру зерна и для $D=20a$ достигает примерно 30%.

Причины, по которым при электроосаждении образуется поликристалл, а не монокристалл, многообразны: монокристаллы растут только в специально созданных, весьма специфических условиях. Прежде всего, рост кристалла начинается одновременно во многих местах основы, которая обычно не является монокристаллом. Поэтому первоначально образованные зародыши имеют взаимную угловую разориентировку и пространственную нестыковку, в результате чего при их срастании возникают дефектные области, которые и составляют границы зерен.

Момент срастания представляет специальный интерес. В это время происходят одновременно два процесса: 1) заполнение межзеренного пространства металлом, выделяемым из раствора, и 2) удаление (оттеснение) этого раствора. При этом сначала образуются отдельные «мостики» между зернами, после чего заполняется металлом остальное пространство (зазоры), но на границах может остаться часть раствора и адсорбированные примеси.

Средний размер зерен зависит от скорости нуклеации J и скорости роста кластера v (т. е. фактически от плотности тока i); для кластера радиусом r при молярном объеме V_m имеем

$$dr/dt = v = iV_m/(nF). \quad (14.1)$$

Простейший способ найти размер зерен D (средний диаметр) состоит в следующем.

С одной стороны, радиус кластера в момент τ (после его образования в нулевой момент времени) равен $r = v\tau$, следовательно, площадь, занимаемая этим кластером, есть $S = \pi r^2 = \pi(v\tau)^2$, а соответствующее время определяется как

$$\tau = v^{-1}(S/\pi)^{1/2}. \quad (14.2)$$

С другой стороны, среднее время роста зерна вплоть до площади S при скорости нуклеации J равно

$$\tau = 1/(SJ). \quad (14.3)$$

Приравнивая оба выражения, получаем $S = v^{2/3}\pi^{1/3}J^{2/3}$, откуда, с учетом того, что $r = \sqrt{(S/\pi)}$, находим диаметр зерна

$$D = 2r = 2(v/\pi J)^{1/3} = 2[iV_m/(\pi n F J)]^{1/3}. \quad (14.4)$$

Тот же результат можно получить, приравнивая суммарный объем N зерен объему металла, сформированного в течение времени, за которое образуются N зародышей.

На начальном этапе осаждения, когда зародыши образуются на инородной основе (подложке), их количество и соответствующий размер зерен определяются условиями на данной подложке, которые в общем случае отличаются от тех, которые возникают при осаждении на собственной подложке, сформированной в процессе осаждения. Кроме того, в начальный период часто применяют повышенную плотность тока для ускорения нуклеации, обеспечивая этим как лучшую адгезию, так и мелкозернистую структуру.

В дальнейшем нуклеация имеет место уже на подложке из осаждаемого металла. Но первоначально полученный размер зерен D изменяется с толщиной довольно медленно, и влияние основы на морфологию осадка прослеживается до толщины осадка в несколько микрометров и более. Это влияние является особенно значительным в высокочистых растворах, обеспечивающих автоэпитаксиальный рост последующих слоев, т. е. воспроизведение структуры предыдущих. Адсорбция примесей препятствует этому явлению, приводя к трехмерной нуклеации и, следовательно, к высокой вероятности образования некогерентных зародышей. В этом случае структура быстро меняется по сравнению с первоначальной при утолщении покрытия.

Часто наблюдается следующая зависимость D от толщины h покрытия:

$$D(h) = D_0 + mh/(n + h), \quad (14.5)$$

где D_0 — первоначальный диаметр зерен (в слое, прилегающем к основе), m и n — эмпирические коэффициенты. Эту зависимость можно проследить экспериментально, например, измеряя микротвердость H при различных толщинах покрытия, так как H зависит от D (см. следующую главу).

Размер зерен и субзерен является важной характеристикой, так как он в большой степени определяет свойства покрытий. Диаметр зерен D в значительной мере определяется величиной перенапряжения η при осаждении (см. гл. 1). Используя уравнение (14.4), можно оценить зависимость D от η : для этого достаточно подставить в (14.4) зависимости величин J и i от перенапряжения.

Такая подстановка показывает [3], что при возрастании η скорость нуклеации увеличивается быстрее, чем плотность тока; это и приводит в свою очередь к уменьшению размеров микроструктурных единиц. Минимальный размер достигается при достижении электрохимической части перенапряжения, близкой к величине

$$\eta \approx (2 \pm 1) \sigma S_m / (nF), \quad (14.6)$$

где σ — поверхностное натяжение металла, а S_m — площадь, приходящаяся на моль металла в монослой. Соответствующий минимальный размер зерна оценивается как

$$D \approx (k_B T / \sigma)^{1/6} N^{-1/3} \exp [\sigma S_m / (3RT)], \quad (14.7)$$

где N — число активных центров на единице площади поверхности.

Перенапряжение, соответствующее формуле (14.4), довольно значительно и редко может быть достижимо; по этой причине мелкокристаллические осадки наблюдаются, как правило, при высоких катодных потенциалах и/или плотностях тока, в присутствии поверхностно-активных веществ, при адсорбции блескообразователей и т. д. Тем не менее при очень высоких плотностях тока осаждения меди и никеля, достигнутых при очень сильном перемешивании растворов, наблюдались области уменьшения размера зерен с перенапряжением [4]. Полученная общая экспериментальная зависимость $D(\eta)$ показана на рис. 14.1.

Введение в электролиты поверхностно-активных веществ обычно сильно изменяет микроструктуру. В частности, многократно наблюдалось увеличение концентрации двойниковых границ и дефектов упаковки, а также плотности дислокаций. Это связано как с непосредственным влиянием адсорбции на скорости образования зародышей и роста, так и с более сложными явлениями. Последние включают: 1) пассивацию поверхности растущей пачки сгруппированных атомных ступеней, в результате чего на этой поверхности начинается вторичная нуклеация структурно независимых зародышей (как на бесструктурной подложке); 2) блокирование «правильных» мест нуклеации (соответствующих когерентным зародышам), что приводит к повышению вероятности образования зародышей в «неправильном» положении и к образованию дефектов упаковки; 3) уменьшение поверхностной энергии, что уменьшает и энергию зародыша; 4) увеличение межплоскостных расстояний.

Кроме того, толщина растущей пачки слоев зависит от скорости адсорбции; поскольку пачка является монокристаллической, а нару-

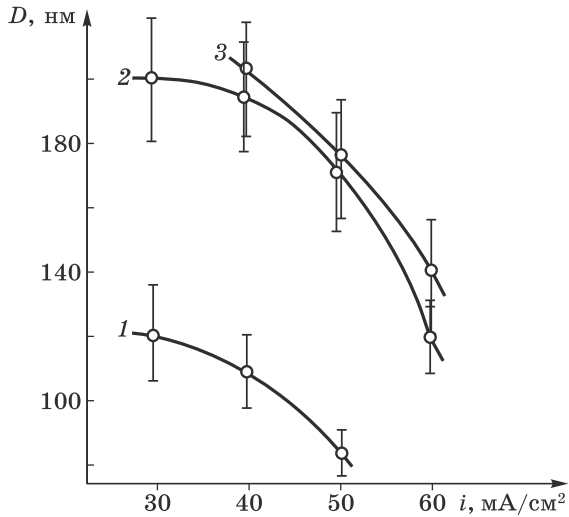


Рис. 14.1. Экспериментальные зависимости размера D зерен осадков меди из сульфатного раствора от плотности тока i при температурах: 1 — 20 °C, 2 — 40 °C, 3 — 50 °C; при значительно более высокой плотности тока (около 1 А/см²) D возрастает

шенная структура возникает на границах между слоями роста, то именно эта толщина определяет размер субзерен.

Границы субзерен при малоугловой разориентации (около 1° или менее) имеют дислокационную структуру и состоят из дислокационных сеток.

Границы зерен, а также двойниковые границы и деформационные дефекты упаковки составляют группу двумерных дефектов структуры. Наибольшую информацию в их отношении дает сочетание методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции. Именно применение этих методов показало, что наряду с малоугловыми межзеренными границами и границами с большой разориентацией в осадках часто встречаются двойники и дефекты упаковки.

Дислокации являются одномерными (линейными) дефектами; они оказывают влияние на механические свойства металлов, а также на процессы роста кристаллов, создавая места преимущественной нуклеации. Кроме того, из дислокаций состоят малоугловые границы, а дефекты упаковки деформационного типа являются результатом расщепления полных дислокаций на частичные. Наконец, внутри зерен также встречаются отдельные дислокации, не входящие в межзеренные границы.

Наряду с двумерными и линейными дефектами, в осадках всегда присутствуют многочисленные точечные дефекты — вакансии, дива-

кансии и межузельные атомы. Они могут быть термодинамически равновесными, так как повышают энтропию кристалла; поэтому их равновесная концентрация повышается с температурой.

Подробное изложение основ геометрии и физики дефектов кристаллической решетки выходит за рамки данной книги; читатель может найти этот материал во многих источниках, например [5]. Здесь мы только пытаемся подчеркнуть взаимосвязь между электрохимическими условиями осаждения металлов и особенностями образуемых структур.

14.3. ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ И ДВОЙНИКОВЫЕ ГРАНИЦЫ

Высокая концентрация двумерных дефектов — это общее место для электролитических осадков, особенно полученных в присутствии ПАВ. Главным образом их можно разделить на два типа — деформационные дефекты упаковки (ДУ) и двойниковые границы. Оба эти типа дефектов являются следствием нарушения правильного чередования плотноупакованных слоев в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке. Последняя представляет собой чередование трех последовательных слоев, смещенных друг относительно друга, что дает плотнейшую упаковку благодаря попаданию в образуемые в каждом предыдущем слое «лунки». При этом образуется периодическая последовательность ABCABCABC...; дефект упаковки нарушает эту последовательность, например, ABCBCABCA..., а двойник можно обозначить как ABCABACBAC...

Дефекты упаковки (ДУ) в электролитических осадках выявляются методами рентгеновской дифракции; они приводят к закономерному смещению дифракционных пиков, в особенности к аномальному сближению отражений (111) и (200). Это смещение легко измеряется. Сравнительно недавно присутствие дефектов упаковки было подтверждено прямым методом — ПЭМ электрохимически «утопнённых» металлических фольг. Дефекты этого типа дают на микрофотографиях характерный «полосчатый» контраст.

Вероятность образования нового атомного слоя в дефектном положении (и, следовательно, концентрация дефектов) зависит от степени заполнения поверхности адсорбированными частицами. При смещении потенциала электрода от области максимальной адсорбции или при повышении температуры число дефектов резко снижается.

Иногда наблюдается нестабильность структуры во времени и релаксационные процессы в кристаллической решетке, причем в ряде случаев это связано с удалением дефектов упаковки. Энергия активации этих процессов относительно низка (менее 1 эВ), и поэтому температурный интервал, в котором они протекают в таких металлах, как Cu, Ni, Ag или Au, соответствует комнатной температуре или даже более низкой. В присутствии высокой концентрации примесей релаксационные процессы заметно тормозятся, что связано с иммобилизацией

дефектов атомами примесей. При этом энергия активации процессов самодиффузии в решетке возрастает, и температурный интервал, в котором идут процессы упорядочения, смещается в сторону более высоких температур.

По этой причине наибольшее количество дефектов упаковки обнаруживается не только в условиях сильной адсорбции, но скорее при наличии включения примесей в осадки [6]. Так, в никеле максимальные концентрации ДУ наблюдались при рН, соответствующих осаждению гидроксида и включению его в осадки, а также при высокой степени наводороживания осадков. В осадках меди, полученных из этилендиаминовых электролитов, концентрация дефектов упаковки быстро спадала уже при комнатной температуре, что связано с низким содержанием примесей в таких осадках. При механической активации растущей поверхности абразивными частицами (взвешенными в растворе) максимальная концентрация ДУ имела место при некоторой средней концентрации активирующих частиц, обеспечивающих определенное заполнение поверхности адсорбатом.

Видимо, само по себе присутствие адсорбата на поверхности повышает вероятность возникновения ДУ в результате изменения межплоскостных расстояний или из-за адсорбционного ингибирования роста в «правильных» кристаллографических местах, как отмечалось выше. Например, в присутствии адсорбированных частиц часть поверхности растущего слоя может быть неполной, и дефект образуется при последующем росте. В то же время включение посторонних частиц в осадок стабилизирует дефекты, так как дислокации закрепляются на примесных атомах, либо просто в результате снижения энергии дефекта упаковки, как это наблюдается в латуни при достаточной концентрации в ней цинка.

Дефект упаковки может возникнуть и в отсутствие адсорбции, например, просто при срастании зерен, сформированных из двух независимо растущих некогерентных зародышей. Но в случае очень чистых осадков случайно образованный дефект упаковки может быстро исчезнуть вследствие процессов самодиффузии, идущих уже в процессе осаждения. Интересно, что эти релаксационные процессы ускоряются не только при нагреве, но также при смещении потенциала от точки нулевого заряда, если осадок оставлен в электролите [7].

Двойниковая граница представляет собой обычную атомную плоскость между двумя областями кристалла, которые в структурном отношении являются зеркальными отражениями друг друга в этой плоскости. Такие границы, как и дефекты упаковки, легко выявляются методом ПЭМ по характерному контрасту (рис. 14.2); рентгенографически их определить труднее, чем ДУ, так как эта процедура требует точного определения профиля дифракционных пиков и нахождения их центров тяжести. В случае монокристаллов рентгеновская дифракция однозначно выявляет двойники.



Рис. 14.2. Двойниковые границы легко наблюдаются методом просвечивающей электронной микроскопии благодаря специфическому полосчатому контрасту; показан осадок меди из пиррофосфатного раствора, размер области 4×6 мкм

Двойники обнаружены в электролитических осадках никеля, меди и свинца. Они особенно характерны для осадков, полученных при низких плотностях тока, но выше некоторого минимального перенапряжения. Действительно, нуклеация в двойниковом положении требует некоторой дополнительной энергии. Имеется параллелизм между величинами перенапряжения или плотности тока, соответствующими началу двойникового в ГЦК-металлах, и энергией дефекта упаковки: более низкие энергии соответствуют более легкому образованию двойников [8], точнее, более низкому перенапряжению начала их образования. В случае спирального роста двойникового не наблюдается, но когда возникает двумерная нуклеация, двойники немедленно регистрируются.

Аналогично дефектам упаковки, двойники возникают в результате нарушения чередования атомных плоскостей. Они часто образуют многочисленные прослойки толщиной в десятки и сотни монослоев. Это показывает, что вероятность двойникового составляет около 1%.

Н. А. Пангаров [9] предсказал увеличение этой вероятности при росте перенапряжения; действительно, двойникование связано с некогерентной нуклеацией и поэтому становится более частым при ускорении нуклеации. Так, при образовании на поверхности никеля или меди зародышей золота из особо чистых растворов, часть образованной поверхности имела двойниковую ориентацию [10]. Двойникование наблюдалось и при осаждении серебра и меди на монокристаллы из тех же металлов.

Если возникает новый двойник по отношению к первому, и этот процесс повторяется, говорят о вторичном, а затем множественном двойниковании. При этом образование двойника может происходить по любой из эквивалентных атомных плоскостей $\langle 111 \rangle$. Этот процесс во многих случаях является ответственным за образование поликри-

сталлических осадков, в особенности текстурированных. В случае множественного двойникования иногда возникает совершенно особенная кристаллографическая симметрия, приводящая к формированию псевдопентагональных структур, которые обнаруживаются на растворовых или трансмиссионных микрофотографиях. Полусфероидная морфология, особенно характерная для высоких плотностей тока, также связана с множественным двойникованием: при изучении таких структур на просвет обнаруживается, что «полусфера» состоит из большого количества мелких субзерен, разделенных двойниковыми границами.

В отличие от дефектов упаковки «деформационного» типа, двойниковые границы нельзя удалить при низких температурах. Лишь при температурах рекристаллизации, когда ускоряется самодиффузия, начинается интенсивное перемещение двойниковых границ, приводя к общему изменению структуры осадка, в частности формированию «двойников отжига».

Текстура (преимущественная ориентация) в электролитических осадках, легко определяемая рентгенографически, представляет интерес в связи с тем, что она оказывает влияние на свойства осадков, вызывая, в частности, анизотропию свойств. Существует два типа текстур: текстуры зарождения и текстуры роста. Первые из них возникают в момент нуклеации на подложке, определяются наиболее вероятной кристаллографической ориентацией зародыша и характерны для тонких слоев. Вторые развиваются при утолщении и зависят от сочетания разных факторов. Основное значение имеет различие скоростей роста вдоль различных кристаллографических направлений («геометрический отбор»), наряду с множественным двойникованием и селективной адсорбцией на разных гранях.

В ГЦК-металлах наблюдались текстуры в направлениях [111], [100], [110], [311], [210]; указанная последовательность соответствует увеличению поверхностной энергии и наблюдается по мере роста перенапряжения. В гексагональных плотноупакованных (ГПУ) металлах соответствующий ряд имеет вид [0001], [1011], [1120], [1010], [1122]. Переход от одной текстуры к другой определяется энергетическими факторами при нуклеации [9], происходит по механизму множественного двойникования и сильно зависит от адсорбции ПАВ.

Текстуру можно охарактеризовать степенью ее совершенства. Под этим подразумевают либо объемную долю материала покрытия с данной ориентацией, либо среднее угловое отклонение от идеальной ориентации.

14.4. ДИСЛОКАЦИИ И ДИСКЛИНАЦИИ

Плотность дислокаций в электролитических осадках часто бывает очень высокой, достигая значений $N \approx 10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$. Эта величина больше, чем в сильно деформированных (наклепанных) и закален-

ных металлах, и близка к величинам, при которых металл может превратиться в порошок.

Плотность дислокаций — это суммарная длина линий дислокаций в единице объема материала, или, что эквивалентно, среднее число пересечений дислокациями единицы площади секущей плоскости. Особенно высока плотность дислокаций в осадках, полученных при высоких перенапряжениях.

Дислокации оказывают определяющее влияние на механические свойства металлов: на твердость, пластичность и прочность (в меньшей степени — на электрические свойства).

В зависимости от природы металла и перенапряжения, а также от стадии роста, имеют место различные механизмы возникновения дислокаций.

При самых низких перенапряжениях (1 мВ) может наблюдаться рост на дислокациях, присутствующих в основе или в предварительно осажденном слое. При увеличении перенапряжения количество активных дислокаций такого рода возрастает; особенно легко идет рост на винтовых дислокациях. На более поздних стадиях роста новые дислокации возникают на границах некогерентных областей. При небольшой разнице в константах решетки основы и осадка на их границе могут возникать дислокации несоответствия. Источником дислокации может быть и адсорбированная посторонняя частица. В результате в целом возникает сложная общая картина, в которой основную роль (при малых перенапряжениях) играют унаследованные от подложки или возникшие на ней в первый момент дислокации.

При перенапряжениях порядка десяти и более милливольт начинаются процессы нуклеации, что приводит к образованию новых межзеренных границ, многие из которых имеют дислокационное строение. Чем выше перенапряжение, тем больше образуется зародышей и тем выше плотность дислокаций.

Образование новых дислокаций может зависеть от соосаждения примесей. Кристалл часто растет полиатомными пачками, образующими тонкие пластины; в таких случаях наблюдается неравномерное распределение примесей, так как их адсорбция и включение происходят прежде всего на внешней поверхности пачки, контактирующей с раствором. Градиенты концентрации приводят к появлению сдвиговых напряжений и генерации ряда винтовых дислокаций. Вообще говоря, включение посторонних атомов — металлов и водорода — является причиной локальных изменений константы решетки, что приводит к возникновению напряжений и генерации дислокаций.

Еще одним источником дислокаций являются вакансии. Избыточные точечные дефекты могут образовывать дискообразные скопления, которые при некотором критическом размере «схлопываются» с возникновением дислокационной петли. Такие петли часто наблюдаются в высокочистых металлах, в то время, как в сплавах вакансии предпочтительно связываются с атомами второго компонента.

Если большая часть дислокаций образует границы зерен, то их плотность можно оценить как

$$N \approx 3n/D^2, \quad (14.8)$$

где D — размер зерен, а n имеет порядок единиц (число дислокаций на одну грань).

О дисклинациях в электролитических осадках сведений немного. Их особенность состоит в следующем. В то время, как дислокация характеризуется вектором Бюргерса \mathbf{b} (смещение вдоль решетки при круговом обходе линии дислокации), дисклинация описывается ее угловым инкрементом ω (вектор Франка). Это эквивалентно удалению сектора с таким углом из цилиндра с последующим соединением краев. В результате может, например, произойти переход от симметрии 6-го порядка к 5-му. Таким образом, нередко наблюдаемые в электролитических осадках металлов пентагональные кристаллы могут быть обусловлены наличием дисклинаций [11].

14.5. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Равновесная концентрация вакансий c в металлах экспоненциально увеличивается при росте температуры, причем энергия активации их образования составляет около 1 эВ. Энергия активации их перемещения в решетке имеет примерно такую же величину. Температурная зависимость концентрации вида $c = c_0 \exp[-E/(k_B T)]$ справедлива также для дивакансий и межузельных атомов; в последнем случае E по крайней мере вдвое больше. При температурах вблизи точки плавления величина c при термодинамическом равновесии приближается к одной вакансии на 10^4 или 10^3 атомов. Очень быстрое охлаждение металла (закалка) замораживает часть избыточных вакансий, так как для их аннигиляции нужны относительно медленные процессы самодиффузии. Высокие концентрации точечных дефектов наблюдаются также в металлических фольгах, полученных конденсацией из газовой фазы на холодной твердой подложке.

Электроосаждение в какой-то мере подобно конденсации пара или замерзанию жидкости на холодной подложке. Охлаждение соответствует процессу переноса заряда; точнее, ион металла при этом переходит потенциальный барьер, а избыточная энергия рассеивается при диффузионных процессах. Возможно поэтому слои металла непосредственно после осаждения содержат аномально высокие концентрации вакансий и дивакансий. Это справедливо для быстрого осаждения; при очень медленной кристаллизации, напротив, можно получить монокристаллы.

Подобная аналогия не вполне корректна; однако в качестве ее подтверждения можно указать на образование высокотемпературных фаз сплавов при высоких перенапряжениях или на образование кубического кобальта (вместо обычного гексагонального) при высокой

плотности тока. Как бы то ни было, разнообразные экспериментальные методы (рентгеновская дифракция, дилатометрия, аннигиляция позитронов) демонстрируют высокие концентрации вакансий в электролитически осажденных металлах. В частности, необходимо отметить, что периоды кристаллических решеток осадков платины, палладия, меди, серебра часто оказываются немного ниже стандартных значений для массивных металлов (компрессия решетки).

Регистрируемая концентрация точечных дефектов зависит не только от скорости их образования, но и от кинетики последующих процессов их миграции к местам аннигиляции (дислокациям, границам зерен). Точнее говоря, движутся не вакансии, а атомы решетки, но в результате этого наблюдается перемещение вакансий, подобное их диффузии в направлении градиента концентрации. Как указывалось выше, энергия активации этого процесса близка к 1 эВ.

Самые высокие концентрации вакансий (и их групп) наблюдаются в поверхностных слоях осажденного металла. В процессе осаждения этот слой постоянно зарастает новым материалом, не успевая перейти в равновесное состояние. Скорость упорядочения зависит от поверхностной энергии, которая, в свою очередь, является функцией электродного потенциала и максимальна при потенциале нулевого заряда (ПНЗ). Поэтому скорость диффузионных процессов увеличивается по мере смещения от ПНЗ. С другой стороны, скорость образования вакансий увеличивается по мере увеличения перенапряжения, т. е. смещения потенциала от равновесной величины. В результате наложения этих зависимостей суммарная остаточная концентрация вакансий может оказаться сложной функцией электродного потенциала.

В противоположность вакансиям, межузельные атомы более характерны для легкоплавких металлов — свинца, висмута и цинка, но обнаруживаются только косвенными методами.

14.6. ПОСЛЕЭЛЕКТРОЛИЗНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ

В гл. 10 отмечалось, что при осаждении сплавов типичным является образование метастабильных (неравновесных) структур. Это же наблюдается, хотя и реже, при осаждении чистых металлов. Давно замечено существование послеэлектролизных явлений, проявляющихся в частичной релаксации внутренних напряжений, изменениях твердости, электропроводности и других структурно-чувствительных свойств, уменьшении ширины линий рентгеновской дифракции. Можно заключить, что формирование неравновесных структур имеет место при электроосаждении очень часто. Вопрос заключается лишь в скорости релаксационных процессов, которая может быть различной. Если эти процессы происходят очень быстро и заканчиваются в процессе осаждения почти по всей толщине осадка, то первоначально существовавшую неравновесность не удастся зафиксировать. В других

случаях, наоборот, структурная перестройка оказывается настолько заторможенной, что наблюдается стабильная, хотя и неравновесная структура. Более общим является случай, когда релаксационные процессы длятся в течение минут, часов, дней или недель; тогда принято говорить о послеэлектролизных процессах, возврате или старении.

Фактически некоторые из процессов в одном и том же образце могут быть быстрыми, другие протекать с умеренной скоростью, а третьи требуют для своего протекания повышенной температуры.

Следует отметить, что такая термическая нестабильность иногда затрудняет структурные исследования. Например, рентгеновские исследования и измерения физических свойств покрытий требуют определенного времени, и их иногда приходится выполнять при пониженных температурах, чтобы замедлить процессы реорганизации, а образцы хранить в сухом льду или жидком азоте.

Процессы релаксации состоят прежде всего в перемещении точечных дефектов к местам их аннигиляции — дислокациям и границам зерен, а также в перемещении дислокаций под действием напряжений. Кроме того, происходит перемещение атомов в дефектах упаковки и рост крупных зерен за счет мелких (рекристаллизация). Движение вакансий, как отмечалось, имеет невысокую энергию активации и может поэтому протекать при комнатной температуре и даже ниже. Иногда удается выделить несколько стадий таких процессов; так, в осадках серебра наблюдались быстрые процессы поверхностной диффузии и относительно медленная миграция дивакансий, которые удалось различить по данным измерений электропроводности.

При температуре, составляющей около одной трети от температуры плавления (в абсолютной шкале), происходят процессы перераспределения дефектов структуры и выход соосажденного водорода. Это сопровождается изменениями электрических, механических и магнитных свойств: пластичность возрастает, а прочность, твердость, макронапряжения и электросопротивление уменьшаются. Процессы данного типа при указанной температуре заканчиваются за 1–3 ч; соответствующий нагрев следует производить в инертной атмосфере или в вакууме.

С другой стороны, рекристаллизация, которая требует более высоких температур — около 0,5 от температуры плавления — в электролитических осадках может происходить как при более низких, так и при более высоких температурах (в зависимости от химической чистоты осадка, размера зерен, концентрации и типа дефектов, а также от напряжений). В этих условиях, наряду с ростом зерен, происходит ускорение диффузионных процессов, разложение органических включений, а иногда увеличивается пористость. Для сплавов имеет место распад пересыщенных твердых растворов и других неравновесных фаз, сопровождаемый глубокими изменениями свойств. Очевидно, что контроль свойств покрытий следует производить в инертной атмосфере

или в вакууме, за исключением таких инертных металлов, как Au или Pt.

Можно совместить выполнение исследований структуры с измерением какого-либо свойства, например, электропроводности, в процессе термической обработки. Для этого достаточно пропускать через образец слабый ток и непрерывно регистрировать при этом падение напряжения при одновременном контроле температуры. В других случаях для контроля структуры и свойств требуется периодическое охлаждение и извлечение образца из камеры прогрева; это затрудняет исследование, которое приходится выполнять в несколько этапов.

Измерение различных свойств образца в процессе его нагрева позволяет получить так называемые кривые отжига. Их получают как при нескольких различных температурах, так и при возрастании температуры с постоянной скоростью (рис. 14.3, 14.4). При анализе таких кривых выделяют изменяющуюся во времени часть и полагают, что изменение количественной характеристики данного свойства пропорционально концентрации некоторого типа дефектов кристаллической структуры.

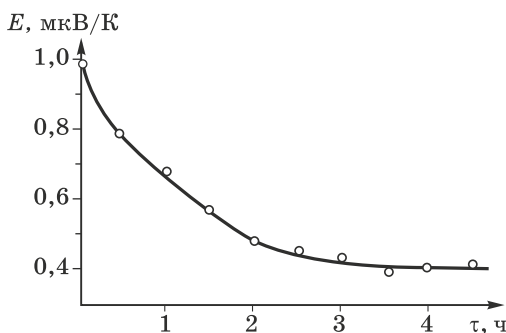


Рис. 14.3. Спад термоэдс между отожженным медным эталоном и осадком меди из цианидного раствора в процессе нагрева при температуре 70 °С

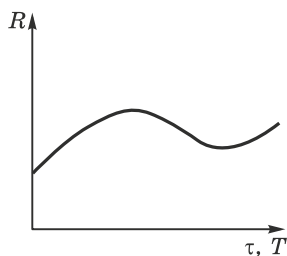


Рис. 14.4. Временная зависимость электросопротивления осадка меди (сульфатный раствор с добавкой тиомочевины) при линейном возрастании температуры от 20 до 200 °С; спадающая часть кривой соответствует диапазону температур 80–160 °С; скорость нагрева 3 °С/мин

Важной частью подобных исследований является решение диффузионной задачи, соответствующей конкретной экспериментальной ситуации. Задача облегчается тем, что ее решение — при постоянной температуре — очень часто имеет вид

$$c(t) = c_0 \exp(-KDt), \quad (14.9)$$

где c — концентрация дефектов данного типа, а D — соответствующий коэффициент диффузии.

В общем случае решение диффузионных задач такого рода имеет вид суммы ряда экспоненциальных слагаемых, причем первое слагаемое максимально и играет основную роль. Коэффициент K в (14.9) можно представить как $K = k/r^2$, где r — средняя длина диффузионного пути дефекта, а k зависит от геометрии задачи и имеет порядок 10 (например, может составлять 4л), и поэтому

$$c(t) = c_0 \exp(-10Dt/r^2). \quad (14.10)$$

Имея такие кривые отжига для нескольких температур, можно найти температурную зависимость коэффициента диффузии D и затем соответствующую энергию активации E . Для выяснения природы соответствующего процесса величину E можно сравнить с литературными данными. Для независимого определения коэффициента диффузии D необходимо оценить величину r — половину размера субзерна.

Разработаны различные экспериментальные методы такого рода [12], включая нагрев с постоянной скоростью, комбинацию изохронного и изотермического отжигов и т. д. Один из простейших методов основывается на уравнении (14.10). Дифференцирование этого выражения дает

$$dc(t)/dt = 10c_0 D/r^2 \exp(-10Dt/r^2), \quad (14.11)$$

откуда

$$c'(t)/c(t) = 10D/r^2. \quad (14.12)$$

Учитывая пропорциональность концентрации c измеряемой величине, можно вычислить из кривой отжига коэффициент диффузии D , если известна величина r , или наоборот.

С точки зрения эксплуатационных характеристик покрытий, все изменения, происходящие при термической обработке, могут быть как положительными, так и отрицательными, поэтому каждый конкретный случай требует отдельного рассмотрения. Например, паяемость оловянных покрытий на никеле при температуре свыше 250 °C ухудшается из-за образования интерметаллического соединения NiSn_3 . По этой же причине не рекомендуется прогревать до этой температуры осадки сплава олово–никель. При температуре свыше 350 °C кислород начинает очень быстро диффундировать через серебро, при 250 °C медь проникает из основы через золотое покрытие на 2,5 мкм за месяц, а при 500 °C — за три дня на 25 мкм, резко снижая переходное сопротивление.

Примеры полезных результатов термической обработки многочисленны. Можно указать на образование сплавов с высокой прочностью и пластичностью при прогреве сплавов Cu–Zn, Ni–Cd, Ni–Cr. Резко повышается твердость некоторых сплавов в результате выпадения твердых включений фосфидов, боридов или других очень мелких частиц. Наконец, продолжительный нагрев требуется для удаления водорода из покрытых цинком сталей.

14.7. ТЕХНИКА СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Описанные выше методы являются косвенными: о структуре судят по измерениям какого-либо структурно-чувствительного свойства. Прямые методы структурных исследований основаны на рентгеновской или электронной дифракции; более недавние успехи в данной области связаны с развитием таких зондовых методов, как сканирующая туннельная микроскопия (СТМ, или *STM*).

Некоторые из этих методов являются чувствительными к поверхности, так как используемые частицы или излучения проникают в осадок только на небольшую глубину; другие методы можно характеризовать как объемные. Так, дифракция электронов затрагивает очень тонкие слои (10–50 нм), в то время как дифракция рентгеновских лучей затрагивает слои толщиной в микроны. Можно по-разному классифицировать эти методы, например по типу детектируемых частиц. Так, в Оже-электронной спектроскопии (*AES*) и методах дифракции электронов на образец падает пучок электронов, система реагирует на это, а затем релаксирует с последующей эмиссией электронов, которые детектируются подходящими сенсорами, давая информацию о структуре материала. В фотоэлектронной спектроскопии на поверхность падают фотоны, возбуждая систему, которая опять-таки затем релаксирует с эмиссией электронов. Этот класс спектральных методов обозначают обычно английскими аббревиатурами *XPS* (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), *SIMS* (вторичная ионная масс-спектроскопия), *ESCA* (электронная спектроскопия для химического анализа), *EXAFS* (исследование структуры края поглощения рентгеновских лучей). Соответствующие довольно сложные приборы все более широко используются при анализе поверхностных слоев в электрохимии. Более детально эти методы рассмотрены, например, в [13].

Суть методов туннельной микроскопии [14,15] состоит в следующем. Когда вблизи проводящей поверхности помещено тонкое металлическое острие (из Pt–Ir или W) и между ними задана некоторая разность потенциалов (примерно 1В), то через зазор начинает протекать туннельный ток, величина которого сильно (экспоненциально) зависит от расстояния *L* между острием (зондом) и поверхностью. Как правило, десятикратное уменьшение плотности тока *i* соответствует увеличению расстояния примерно на 0,1 нм. При

сканировании поверхности зондом производится непрерывная регистрация i при постоянном L , или наоборот. Это позволяет получить энергетическую картину поверхности вплоть до атомарного уровня. Вариантом этого метода является сканирующая электрохимическая микроскопия; в этом случае острое используется как микроэлектрод, а измерения выполняются не в вакууме, а непосредственно в ячейке *in situ*. Одной из трудностей при использовании подобных методов является неоднозначность интерпретации результатов; тем не менее они дают уникальную информацию о структуре монокристаллических граней, присутствии и размерах ступеней и изломов, наличии адсорбированных молекул и т. д., особенно в сочетании с электрохимическими методами.

Методы рентгеновской дифракции относятся к наиболее важным и полезным при изучении структур. Их главным преимуществом является большая статистическая мощность: в каждое измерение вовлекается довольно большой объем металла, что обеспечивает высокую воспроизводимость результатов. Кроме того, метод обладает высокой точностью и может быть использован в разных условиях, включая низкие и высокие температуры, инертную атмосферу и даже возможность применения непосредственно в электролитической ячейке.

С помощью рентгеноструктурного анализа в гальванотехнике решают две различные задачи. Первая из них состоит в определении структурного типа фаз, присутствующих в покрытии, констант их кристаллических решеток, наличия текстуры и ее направления, а также типа сплава — представляет ли он твердый раствор, механическую смесь или интерметаллическое соединение. Второй задачей является определение размеров зерен (в случае рентгеновской дифракции им соответствует размер областей когерентного рассеяния в направлении, перпендикулярном поверхности), а также микроискажений, плотности дислокаций, двойников и дефектов упаковки.

Для решения задачи первого типа регистрируют полную дифрактограмму образца в широком диапазоне углов и рассматривают список значений углов θ_i , при которых наблюдаются зарегистрированные дифракционные максимумы (пики). Эти значения дифракционных углов определяются исключительно величинами имеющихся в образце «межплоскостных расстояний», т. е. набором расстояний между плоскостями, образованными параллельными рядами атомов. Зная величины углов θ_i , межплоскостные расстояния d_i определяют по формуле Вульфа–Брэгга

$$d_i = \lambda / (2 \sin \theta_i), \quad (14.13)$$

где λ — длина волны используемого излучения. Чаще всего применяют рентгеновские трубки с медным антикатодом, для которого $\lambda = 0,15405$ нм для самой сильной линии, обозначаемой как $K_{\alpha 1}$.

Теперь остается только сопоставить полученный набор d_i со стандартными таблицами, в которых табулированы данные для всех известных веществ. Иногда в образце присутствуют два или три металла, и тогда необходимо отделить данные друг от друга. Если полученные результаты отличаются от табличных данных, это указывает либо на погрешности съёмки (по этой причине часто используют стандартный образец параллельно с исследуемым), либо решетка содержит дефекты. Например, присутствие вакансий может уменьшить d_i примерно на 0,01%. Такая точность обычна для рентгеновских измерений.

При решении задач второго типа регистрируют лишь несколько важнейших дифракционных пиков избранного вещества, однако профиль каждого пика (т. е. зависимость интенсивности отражения от угла) регистрируется с высокой степенью точности. Далее для расчета размера областей когерентного рассеяния ОКР, плотности дислокаций, а иногда также наличия дефектов упаковки используют готовые компьютерные программы, например, основанные на анализе Фурье полученных профилей.

Часто бывает желательно проверить правильность работы компьютерной программы. Самая простая оценочная формула для расчета размера ОКР это формула Шерера $D \approx \lambda / (B \cos \theta)$, где B — так называемое физическое уширение пика рентгеновской дифракции.

Важную роль, наряду с рентгеновскими методами, играет электронная микроскопия. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучают внутреннее строение очень тонких пленок, получаемых локальным утоньшением с помощью метода электрополирования. Полирование производится вплоть до появления мелких сквозных отверстий в фольге. Если вовремя прекратить процесс, то вблизи отверстий можно найти места толщиной 10–50 нм, через которые ускоренные в микроскопе электроны с энергией 10^5 эВ проходят насквозь, создавая контрастную картину, которая содержит довольно полную информацию о строении покрытия. Теория дифракционного контраста разработана весьма подробно, и расшифровка получаемых изображений не представляет большого труда для специалиста.

В противоположность просвечивающей электронной микроскопии, сканирующая (растровая) электронная микроскопия является поверхностным методом. В этом методе используется электронный зонд, сканирующий изучаемую поверхность (строка за строкой), а изображение создают отраженные электроны. Это очень информативный и удобный метод исследования морфологии поверхности осадков, шероховатости, формы зерен, присутствия пор и включений и т. д. Некоторые приборы сочетают эти возможности с локальным анализом элементного химического состава объекта.

Все кратко рассмотренные в данной главе методы более подробно описаны в книге [16].

Сейчас все эти методы быстро развиваются и внедряются в практику исследований гальванопокрытий. Можно ожидать, что они внесут вклад в решение как теоретических, так и практических задач в данной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer H. Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. — Springer, 1954.
2. Поветкин В. В., Ковенский И. М. Структура электролитических покрытий. — М.: Metallurgiya, 1989.
3. Гамбург Ю. Д. *Электрохимия* **35**, № 8, 1157 (1999).
4. Ван Бюрен Х. Г. Дефекты в кристаллах. — М.: Издательство иностранной литературы, 1962.
5. Гамбург Ю. Д. *Электрохимия* **14**, № 12, 1965 (1978).
6. Полукаров Ю. М. *Электрохимия* **2**, № 7, 937 (1966).
7. Козлов В. М. *Труды Сибирского отделения АН СССР. Сер. хим.* № 6, (1986), с. 22.
8. Pangarov N. A., Velinov V. *Electrochimica Acta* **13**, 1641 (1968).
9. Thomson E. R., Lowless R. R. *Electrochimica Acta* **14**, 269 (1969).
10. Atanassov N., Vitkova S., Rashkov S. *Izvestia Bulgarian Acad. Sci* **10**, № 2, 247 (1977).
11. Викарчук А. А., Воленко А. П. и др. *Электрохимия* **40**, 207 (2004).
12. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. — М.: Мир, 1966.
13. Woodruff D. P., Delchar T. A. Modern techniques of surface science. — Cambridge Univ. Press, 1994.
14. Julian C. Chen. Introduction to Scanning Tunnelling Microscopy. — Oxford Univ. Press, 2nd Ed., 2007.
15. Itaya K. *Progress in Surface Science* **58**, № 3, 121 (1998).
16. Жу У., Уанг Ж. Л. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

15.1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства электролитически осажденных металлов в большей или меньшей степени отклоняются от стандартных величин, приводимых в таблицах и относящихся к чистым материалам (обычно металлургического происхождения, т. е. кристаллизованным из расплава), имеющим структуру, близкую к равновесной. Отклонения эти обусловлены в основном наличием структурных несовершенств, а также присутствием загрязнений, нехарактерных для металлов другого происхождения (в частности, гидроксидов, сульфидов и органических примесей). В особенности наблюдаемые изменения свойств связаны с наличием межзеренных границ. В этом случае важен относительный объем материала, находящегося вблизи границ, наличие пограничных сегрегаций примесей, в частности оксидов и гидроксидов, и в конечном счете строение этих границ, например угол разориентировки соседних кристаллов.

В случае сплавов играет роль также несоответствие их фазового строения равновесной диаграмме состояния, в частности образование пересыщенных твердых растворов.

Возникновение неравновесной структуры электролитических осадков связано с особенностями процессов зарождения и роста металлических кристаллов при электроосаждении, и, в первую очередь, с высоким перенапряжением, при котором осадок формируется, и с адсорбцией примесей. В свою очередь, свойства осадков также зависят от условий электрокристаллизации, поскольку от этих условий зависят их структура и чистота. Известно, например, что уменьшение размеров зерен, как и включение посторонних частиц, приводит к росту твердости. Предел прочности осадков, пластичность и другие свойства могут изменяться на порядки при изменении плотности тока осаждения, температуры или кислотности раствора. Электрическое сопротивление обычно отличается от стандартных значений в пределах 1–15%, но осадки, которые содержат загрязнения, могут иметь в несколько раз более высокое сопротивление.

15.2. УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

За последние годы заметно повысилось прикладное значение электрических свойств гальванопокрытий, особенно в связи с их применением в микроэлектронике. Особое значение приобретает получение пленочных материалов с высокой удельной электропроводностью σ , для чего необходима высокая химическая чистота покрытий и упорядоченная структура.

Величина удельного электрического сопротивления $\rho = 1/\sigma$ зависит в основном от двух факторов: во-первых, от наличия термических колебаний кристаллической решетки, которые усиливаются с температурой, приводя к росту сопротивления, и, во-вторых, от присутствия примесей, наличия границ зерен и других дефектов кристаллической структуры. Для этих двух составляющих экспериментально установлено *правило Маттиссена*:

$$\rho(T) = \rho_T + \rho_D = bT + \rho_D, \quad (15.1)$$

которое отражает аддитивность обоих видов электрического сопротивления и независимость части (ρ_D), связанной с дефектами и примесями, от температуры T .

Из этого правила следует, в частности, что при росте температуры относительная роль примесей и дефектов снижается. Поэтому один из методов установления чистоты и низкой дефектности структуры металла состоит в выполнении измерений проводимости при двух температурах, а именно при температуре жидкого гелия (4,2 К) и при комнатной температуре (298 К). В случае идеальной решетки и высокой чистоты отношение высокотемпературного сопротивления к низкотемпературному имеет порядок сотен, а в противном случае — десятков или даже менее.

Дефекты структуры создают дополнительное сопротивление в чистом металле в результате действия двух факторов: вносимой ими неравномерности распределения заряда и деформации кристаллической решетки вблизи дефекта. Общий вклад дислокаций в электрическое сопротивление при их максимально возможной концентрации составляет около 10^{-9} Ом·м; точечные дефекты, дефекты упаковки, двойниковые границы и границы зерен могут при их высокой концентрации повысить удельное сопротивление на 10^{-8} Ом·м [1].

Зависимость ρ от размера зерен D имеет вид $\rho = \rho_0 + k/D$, причем величина k зависит от свойств межзеренных границ и, в частности, от характера распределения примесей. В случае их атомарного или молекулярного диспергирования (образования истинного твердого раствора) в матрице их влияние велико; если же частицы примеси распределены по границам зерен или образуют самостоятельную фазу (в виде отдельных макровключений), то влияние такого же их количества на сопротивление значительно слабее. Исключение составляет только очень сильное блокирование границ зерен, когда

сопротивление может возрасти на порядок и более. Ясно, что примеси всегда повышают удельное электрическое сопротивление по сравнению с чистым металлом.

Электролитические осадки с самой высокой проводимостью получают путем осаждения из простых (не комплексных) высокочистых электролитов без органических добавок при повышенной температуре (от 40 до 60 °C), умеренной плотности тока и без перемешивания. В присутствии небольших количеств неконтролируемых примесей в растворе проводимость может упасть на 1–2%; это же наблюдается при охлаждении раствора до комнатной температуры (усиливается адсорбция примесей) или при умеренном перемешивании (ускоряется доставка примесей к поверхности).

Добавление поверхностно-активных веществ, лигандов, ионов посторонних металлов приводит к более значительному возрастанию удельного электрического сопротивления, обычно в пределах 10–20%, но иногда и в 2–3 раза. В присутствии полиэтиленimina наблюдалось повышение сопротивления меди до 10 раз. Часто наблюдается линейная зависимость ρ от логарифма концентрации примеси (рис. 15.1), хотя могут иметь место и другие типы зависимости (рис. 15.2). Когда адсорбция и включение примеси в осадок ограничены определенной областью потенциалов, то изменение электрических свойств наблюдается только в этом интервале. Степень этого влияния (особенно в случае блескообразователей и выравнивающих агентов) зависит от того, включается ли добавка в осадок или ее влияние ограничивается изменением структуры (субструктуры) осадка. Часть прироста $\Delta\rho$, имеющую структурную природу, можно устранить низкотемпературным (до 150 °C) отжигом, в то время как снижение оставшейся части требует более высоких температур. На «кривых отжига» $\rho(T)$, полученных при нагреве образцов в вакууме или в инертной атмосфере, иногда выявляются ступени в изменениях ρ , соответствующие различным

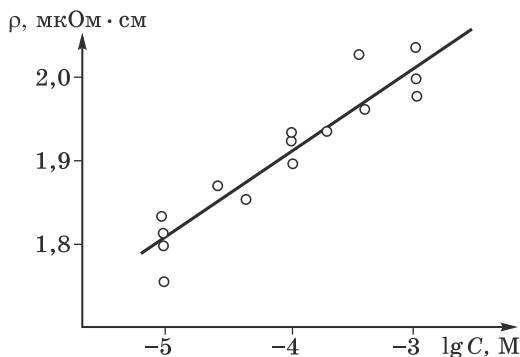


Рис. 15.1. Зависимость удельного сопротивления ρ примеси от логарифма концентрации добавки в растворе

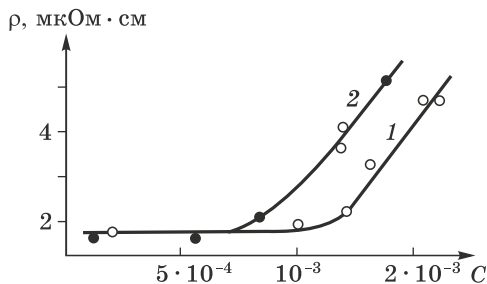


Рис. 15.2. Зависимость удельного сопротивления осадка меди от концентрации *o*-фенантролина в растворе (в логарифмической шкале); потенциал осаждения (по стандартному водородному электроду) $E = +0,1$ В (кривая 1), $E = -0,1$ В (кривая 2)

процессам на атомном уровне, например удалению точечных дефектов, диффузии и сегрегации примесей (рис. 15.3).

Роль кислотности растворов сказывается в тех случаях, когда становится возможным выпадение гидроксидов в прикатодном слое, сопровождаемое их соосаждением с металлом. Умеренное влияние может оказывать и наводороживание. Заметно снизить удельное сопротивление удавалось при осаждении реверсивным током или при наложении переменного тока на постоянный; этот результат связан в основном с большей чистотой осадков, формируемых в таких условиях.

Включение примеси в фазу осаждаемого металла возможно лишь в случае некоторой растворимости примеси в матрице этой фазы. Это видно, например, при включении серы или фосфора (из добавок, содержащих эти элементы) в медь или никель. На графике зависимости удельного сопротивления от содержания серы четко обозначается предел ее растворимости S в точке излома кривой (рис. 15.4).

Удельное сопротивление сплавов всегда выше по сравнению с чистыми металлами. Это связано с дополнительным рассеянием электронов проводимости на искажениях решетки вблизи инородных атомов; еще одним фактором является меньший размер зерен в сплавах, приводящий к более высокой плотности межзеренных границ. В целом зависимость ρ от состава сплава имеет вид перевернутой параболы с максимумом при эквиатомном составе; однако при образовании интерметаллических соединений эта форма искажается.

Измерения электрического сопротивления успешно применяются при изучении эволюции структуры в случае старения или отжига. Например, выпадение фазы из пересыщенного твердого раствора сопровождается уменьшением сопротивления. При этих измерениях следует учитывать также пористость осадков, которая увеличивает кажущуюся величину сопротивления. Поэтому всегда важно

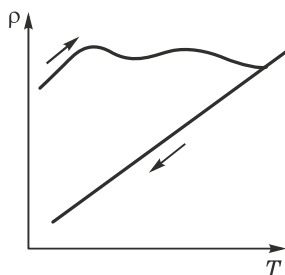


Рис. 15.3. Электрическое сопротивление образца как функция температуры T при вакуумном нагреве с последующим охлаждением (кривая отжига)

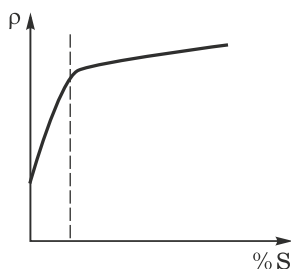


Рис. 15.4. Электрическое сопротивление осадка меди в зависимости от концентрации серы в осадке; излом кривой связан с достижением предельной концентрации серы в решетке

различать, что интересует исследователя: удельное электрическое сопротивление материала как такового или сопротивление данного образца.

15.3. ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Применяют несколько принципиально различных методов измерения сопротивления гальванопокрытий. Первый из них основан на измерении падения напряжения при прохождении переменного тока через образец, который наносят на основу из тонкой фольги или проволоки. Этот метод не требует отделения покрытия от основы и, более того, позволяет выполнять измерения в процессе осаждения, однако он обладает невысокой точностью и в настоящее время используется редко.

Измерения по второму методу требуют отделения покрытия от основы и обычно проводятся с помощью чувствительных мостов постоянного тока или миллиомметров, работающих по четырехконтактной схеме, которая позволяет избежать влияния сопротивления контактов. Этот метод наиболее универсален, но пригоден лишь для пленок определенной толщины, поскольку имеет ограничения по толщине и сверху, и снизу: со слишком тонкими фольгами трудно работать, так как они скручиваются под действием поверхностных сил наподобие сусального золота, а слишком толстые имеют низкое сопротивление, которое трудно точно измерить.

Для получения образцов в этом методе применяют основу из полированной нержавеющей стали, титана или другого металла, обеспечивающего низкое сцепление покрытия с основой. Образцы нужной конфигурации получают с помощью фотшаблонов, либо

вытравливания, либо просто вырезания из отделенной от подложки фольги. При получении покрытия очень важно обеспечить его однородность, так как обычно образцы имеют довольно большую длину (50 мм и более), и разнотолщинность может привести к дополнительным ошибкам. Удобно проводить осаждение на боковую поверхность вращающегося цилиндрического электрода, изготовленного из нержавеющей стали или титана и хорошо отполированного. Полученный осадок металла разрезают по образующей цилиндра, отделяют от основы и разворачивают.

Приспособление для подобных измерений показано на рис. 15.5. Расстояние l между зажимами, на которых измеряется падение напряжения U , составляет 30–40 мм, между токовыми контактами расстояние 40–50 мм. Площадь поперечного сечения S проще всего определить путем взвешивания образца: если общая длина образца равна L , масса m и плотность D , то $S = m/(LD)$. Тогда удельное сопротивление равно

$$\rho \approx US/(IL) = Um/(ILlD), \quad (15.2)$$

где I — величина измерительного тока и составляет обычно около 10 мА.

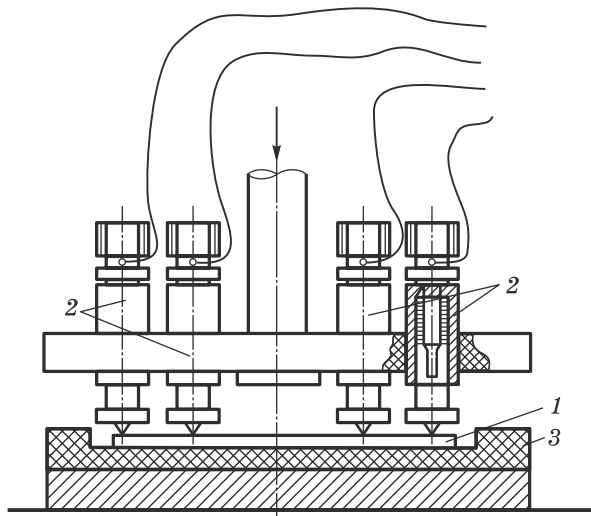


Рис. 15.5. Приспособление для измерения проводимости осадка:
1 — образец, 2 — контакты, 3 — изоляция

Измерения можно выполнять и с помощью схемы, где контакты расположены по квадрату. В этом случае ток подводят к концам одной диагонали, а падение напряжения определяют между концами другой диагонали. Удельное сопротивление определяют как

$$\rho \approx 9,06Uh/I, \quad (15.3)$$

где h — толщина образца. Размер образца при этом должен значительно превышать сторону квадрата.

Погрешность таких измерений обычно составляет около 1%; более высокая точность труднодостижима прежде всего из-за трудности обеспечения однородности по толщине. При измерениях по четырехконтактной схеме очень важно обеспечить хорошие контакты во всех точках; для этого используют приспособления, в которых каждый контакт имеет собственное прижимное устройство. Контакты прибора желательно покрыть золотом для минимизации переходного сопротивления.

Третий метод, который обычно используют для контроля электрического сопротивления при термической обработке или для выявления послеэлектролизных явлений в покрытиях, заключается в измерении падения напряжения вдоль осадка, нанесенного на основу с низкой электропроводностью. Образцы для таких измерений получают путем нанесения проводящего слоя (с сопротивлением примерно 1 Ом) на гетинакс, стекло, ситалл, керамику, пластики и т. д. В качестве материала проводящего слоя применяют платину, химически осажденный никель или другие материалы. На подготовленную таким образом основу наносят исследуемое покрытие, и при измерениях пренебрегают сопротивлением основы. Измерительный ток составляет также не более 10 мА во избежание сильного нагрева.

При очень малых толщинах покрытий наблюдаются завышенные значения сопротивления из-за пористости. Покрытия толщиной до 10 мкм почти всегда содержат сквозные поры, видимые даже невооруженным глазом в пленках, снятых с основы. Такая пористость сильно зависит от характера поверхности основы, способа ее подготовки и условий осаждения. На рис. 15.6 показана зависимость измеренной величины ρ от толщины медного покрытия; этот пример показывает, что сравнение разных металлов следует производить для пленок

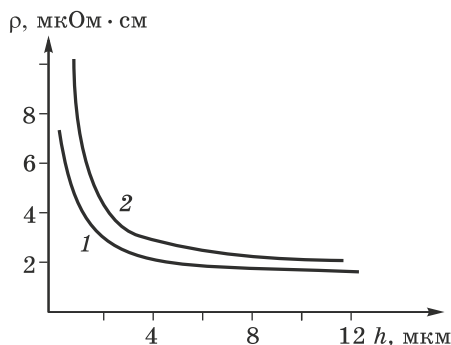


Рис. 15.6. Зависимость измеренного удельного электрического сопротивления осадков меди от их толщины; 1 — сульфатный раствор, 2 — пирофосфатный раствор

одинаковой толщины. При толщинах более 10 мкм можно сравнивать сопротивление покрытий, полученных в различных электролитах. Данные по удельному электрическому сопротивлению покрытий из серебра, меди и никеля приведены в табл. 15.1–15.4.

Сравнение этих данных позволяет также оценивать разброс величин электрического сопротивления других металлов, осажденных в различных условиях.

Таблица 15.1

**Удельное электрическое сопротивление осадков меди
при 25 °С**

Тип электролита	рН	Плотность тока, кА/м ²	ρ, мкОм·см
Сульфатный	—	0,1–0,5	1,72–1,73
Сульфатный с добавками	—	0,1–0,5	1,75–1,92
Пирофосфатный	8,2	0,07–0,1	1,74–1,82
Пирофосфатный	6,0	0,07–0,1	2,16–2,18
Этилендиаминовый	6,9	0,2–0,3	1,78–1,96
Цианидный	—	0,1–0,3	1,73–1,74
Цианидный с добавками	—	0,1–0,3	1,80–1,84
Фторсиликатный	—	0,3–0,5	1,73–1,74
Фторборатный	—	0,2–0,5	1,72–1,73

Таблица 15.2

Удельное электрическое сопротивление осадков серебра при 25 °С

Тип электролита	рН	Плотность тока, А/м ²	ρ, мкОм·см
Цианидный	—	10–20	1,70–1,72
Ферроцианидный	10,0	20–30	1,72–1,78
Ферроцианидный с тиоцианатом	9,4	30–40	1,66–1,69
Пирофосфатно-аммонийный	8,1	20–40	1,75–1,78
Трилоновый	10,1	40–60	4,18–4,45
Сульфитный	8,8	20–30	1,80–1,85
Иодидный	7,1	15–20	2,00–2,07
Сульфосалицилатный	9,0	80–200	1,90

Таблица 15.3
Удельное сопротивление осадков никеля
при 25 °С

Тип электролита	ρ , мкОм·см
Сульфатный	6,84–7,92
Сульфатный с добавками	8,20–11,90
Сульфаматный	7,88–8,24
Фторборатный	8,18–8,62
Хлоридный	8,20–8,45
Ацетатный	7,30–7,70

Таблица 15.4
Влияние органических добавок на удельное сопротивление осадков
меди при 25 °С

Тип электролита	Добавка	Концентрация	Плотность тока, А/дм ²	ρ , мкОм·см
Сульфатный	Акриламид	0,1 г/л	2–4	1,90–1,93
То же	Бензотриазол	0,1 г/л	2–4	3,15–3,26
<<	Тиомочевина	0,1 г/л	2–4	1,95–2,00
<<	о-Фенантролин	0,001 М	1–2	1,92–1,94
<<	Орг. красители	0,1–1 г/л	2–4	1,82–2,18
<<	<i>LTI</i>	1 мл/л	2	2,14
<<	<i>Novostar</i>	5 мл/л	2	2,47
Пиро-фосфатный	Лимонная кислота	20 г/л	1,2	2,40
То же	Триокси-глутаровая кислота	7 г/л	1,2	9,2
<<	Глюконат натрия	20 г/л	1,2	2,44

15.4. ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА
И ПЕРЕХОДНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КОНТАКТОВ

Наряду с измерениями электрического сопротивления, удобным дополнительным методом контроля осадка является измерение его термоэлектродвижущей силы (термоэдс). Осадок, имеющий неравновесную структуру или содержащий примеси, обнаруживает определенную

термоэдс E_T в паре с тем же металлом, но имеющим высокую чистоту и равновесную структуру. Величина этой ЭДС невелика (порядка 10^{-6} В/К), но вполне измерима [2].

Такие измерения сравнительно редки, но они имеют определенные преимущества, среди которых независимость от конфигурации образца, пористости, шероховатости поверхности и т. д. При любой температуре термоэдс определяется только природой двух металлов и разностью температур контактов. Измеряемая величина пропорциональна вкладу в сопротивление дефектов и загрязнений. При обычных температурах этот метод значительно более чувствителен по сравнению с измерениями ρ .

В случае измерений при очень низких температурах, например в жидком азоте или даже в жидком гелии (4,2 К), относительный вклад от дефектов и примесей значительно выше (согласно правилу Маттиссена). Тогда отношение сопротивлений, измеренных при комнатной температуре и в условиях глубокого холода $R_T = \rho(293\text{ К})/\rho(4,2\text{ К})$, дает ту же информацию, что и измерение E_T , однако измерения термоэдс значительно проще. Величина R_T обратно пропорциональна термоэдс: $E_T = \text{const} / R_T$; для меди величина E_T (в мкВ/К) близка к $2/R_T$.

При измерениях термоэдс следует рекомендовать охлаждать один из контактов (при нагреве может произойти неконтролируемый отжиг дефектов), и, кроме того, важнейшим моментом является тщательное термостатирование контактов (рис. 15.7), без которого ошибки измерений очень велики. Разность температур между контактами 10 К обычно достаточна.

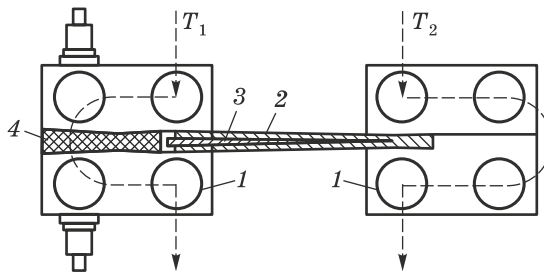


Рис. 15.7. Приспособление для измерения термоэдс: 1 — электрические контакты, 2 — основа, 3 — изолятор, 4 — осадок

Величина E_T особенно чувствительна к примесям в матрице. Включение загрязнений по границам зерен влияет значительно меньше, поэтому по измерениям термоэдс можно оценить характер распределения примеси, а для разбавленных сплавов установить, как распределен легирующий компонент.

В отличие от термоэдс, измерения переходного сопротивления R_n контактов имеют непосредственное прикладное значение. Этой величине трудно дать точное определение, так как она является функцией

разных свойств покрытия (как электрических, так и механических), а также зависит от условий, в которых осуществляются измерения. Тем не менее ее практическая важность наряду с простотой измерений привела к повышению интереса к контактному сопротивлению, и в последнее время оно все чаще становится одним из необходимых контролируемых параметров. Контроль R_{Π} применяется, например, при изучении структуры сплавов и для наблюдения фазовых переходов при старении. Переходное сопротивление определяют как отношение падения напряжения на контакте к измерительному току: $R_{\Pi} = U/I$.

Теория переходного сопротивления основывается на том, что фактический контакт наблюдается лишь по отдельным «контактным пятнам», число и размер которых сильно зависят от шероховатости поверхности (как средней высоты, так и расстояния между выступами), поэтому фактическая площадь контакта составляет лишь часть кажущейся «контурной» поверхности. Истинная площадь контакта зависит как от механической нагрузки, так и от упругих и пластических свойств покрытия. При моделировании этой задачи учитывается как собственное сопротивление контактирующих микровыступов, так и сопротивление стягивания, обусловленное тем, что измерительный ток должен концентрироваться вблизи контактных пятен (рис. 15.8). Поэтому результат измерений зависит и от удельного электросопротивления материала, и от его механических свойств, которые определяют площадь контактных пятен.

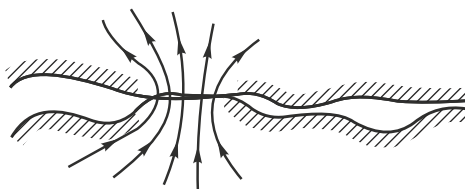


Рис. 15.8. Линии тока вблизи контактного пятна

Механическая часть теории переходного сопротивления основывается на некотором развитии теории Г. Герца об упругом контакте твердых тел. Относительную площадь контакта двух шероховатых поверхностей можно приблизительно выразить как

$$S_r = dq/(HE), \quad (15.4)$$

где d — средний шаг шероховатости (расстояние между центрами контактных пятен), q — «контурное» давление на контакт ($q = P/S$, причем S — общая площадь контактной зоны, не только пятен), H — средняя высота шероховатости и E — модуль упругости.

Абсолютная величина сближения контактирующих поверхностей в результате смятия пиков равна

$$\Delta H \approx H[dq/(HE)]^{1/3}. \quad (15.5)$$

Этих соотношений обычно достаточно для нахождения зависимости R_{Π} от механической нагрузки на контакт. Отношение $dq/(HE)$ это безразмерный критерий, определяющий величину R_{Π} для шероховатой поверхности.

Переходное сопротивление R_{Π} всегда уменьшается при возрастании механической нагрузки. При невысоких давлениях, для которых характерна упругая деформация, сопротивление R_{Π} приблизительно обратно пропорционально нагрузке P , в то время как при высоких нагрузках, соответствующих пластической деформации, оно пропорционально $P^{-1/3}$. Это дает возможность различить характер деформации, построив зависимость $\lg R_{\Pi}$ от $\lg P$ (рис. 15.9). Обычно наблюдается перегиб кривой с изменением показателя степени в этой зависимости от -1 до $-0,3$. Еще одно интересное наблюдение состоит в том, что значение R_{Π} может уменьшиться при образовании сплава (в противоположность удельному сопротивлению ρ , которое в сплавах всегда выше); причина состоит в изменении механических свойств сплава или поверхностной пленки.

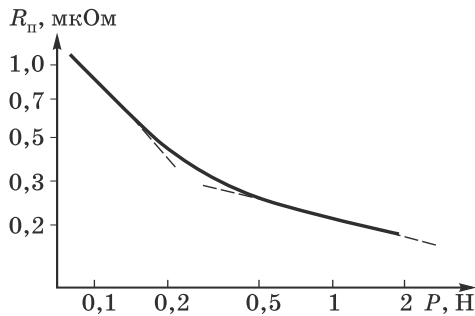


Рис. 15.9. Переходное сопротивление R_{Π} (в логарифмическом масштабе) в зависимости от логарифма приложенной механической нагрузки P ; излом соответствует переходу от упругой деформации к пластической

Наиболее воспроизводимые результаты при измерениях переходного сопротивления получаются при использовании метода двух скрещенных цилиндров (проволок) диаметром 1 мм, из которых один является эталонным (рис. 15.10). Механическая нагрузка составляет от 0,1 до 10 Н. Очень важно обеспечить плавность подачи механической нагрузки на контакт, а также отсутствие тока в момент контакта во избежание возникновения искры, портящей место контакта или сваривающей образцы. При повторных измерениях на том же образце желательно менять место контакта. Для учета сопротивления подводящих проводов и самих проволок в контрольном опыте проволоки спаивают в точке контакта и измеренную в этом случае величину вычитают из результатов других измерений.

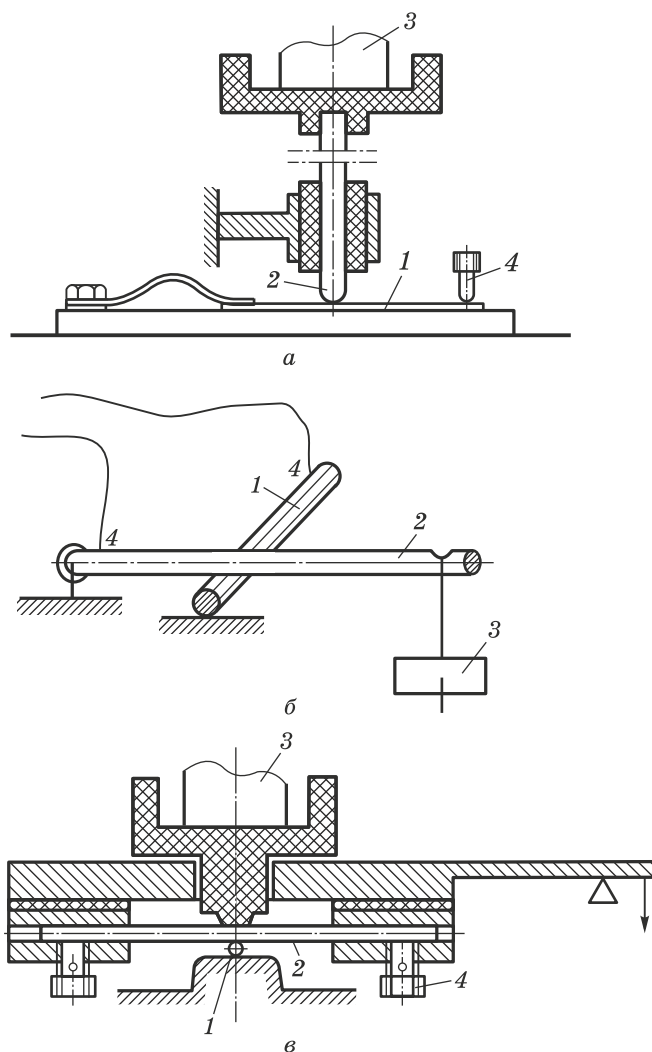


Рис. 15.10. Различные устройства для измерений переходного электрического сопротивления: 1 — образец, 2 — контроло, 3 — нагрузка, 4 — контакты

Переходное сопротивление в высокой степени чувствительно к образованию продуктов коррозии и особенно к формированию поверхностных пленок из продуктов коррозии, а также органических или полимерных веществ. Поэтому нередко предпочитают контактные материалы с более высоким, но стабильным во времени сопротивлением. Даже очень тонкие пленки потускнения приводят к увеличению $R_{\text{п}}$ в два раза и более. При достаточно сильном механическом сдавливании сплошность пленки нарушается, и измеряемая вели-

чина R_{Π} несколько уменьшается. В случае тонких осадков на результат измерений может влиять также диффузия металла из основы.

Некоторые данные о величинах переходного сопротивления в контактах приведены в табл. 15.5.

Таблица 15.5
Переходное сопротивление между одинаковыми контактами в виде скрещенных цилиндров (диаметры обеих проволок 1 мм, нагрузка на контакт 20 г)

Осадок	Au	Ag	Cu	Ni
$R_{\Pi}, 10^{-3} \text{ Ом}$	1,2–1,6	0,9–2,5	1,1–2,3	3,5–4,0

Осадок	Ag–Sb	Zn	Pd	Ni–Pd
$R_{\Pi}, 10^{-3} \text{ Ом}$	1,9–2,2	4,0–5,5	5,8–6,5	6,5–7,0

15.5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Тонкие ферромагнитные пленки, получаемые электроосаждением, представляют интерес в связи с их магнитными свойствами, поскольку при толщинах менее 10 мкм эти свойства могут сильно отличаться от свойств массивного материала. Кроме того, путем изменения условий осаждения можно в широких пределах управлять магнитными свойствами данного материала. Электроосаждение позволяет покрывать значительные поверхности и их части сложной формы, позволяя при этом легко контролировать толщину покрытия.

Важнейшие магнитные свойства ферромагнитного металла содержатся в его кривой намагничивания, которая связывает магнитный момент единицы объема с величиной приложенного магнитного поля. К этим свойствам относятся намагниченность насыщения (т. е. значение удельного магнитного момента в сильном поле), магнитная проницаемость (степень изменения намагниченности при изменении поля), остаточная намагниченность (при снятии поля) и коэрцитивная сила H_C (напряженность поля, необходимая для достижения нулевой намагниченности). Дополнительная информация по этим вопросам приведена, например, в [3].

Путем электроосаждения можно получать как магнитотвердые покрытия (т. е. пленки с высокой коэрцитивной силой), так и магнитомягкие. Последние намагничиваются до насыщения, перемагничиваются в относительно слабых полях (менее 1000 А/м) и характеризуются высокой проницаемостью, вследствие чего используются в трансформаторах, индукторах и электромагнитах. К ним относятся прежде всего осадки на основе сплава никель–железо, которые могут содержать также молибден, кобальт и фосфор. Магнитотвердые

материалы включают в основном гетерогенные (двухфазные) сплавы кобальта, содержащие никель, вольфрам, молибден, платину или фосфор. Соосаждение фосфора позволяет в широких пределах регулировать магнитные свойства осадков. Действительно, фосфор может давать немагнитные фосфиды, стремящиеся сконцентрироваться по границам зерен, в результате чего зерна изолируются друг от друга (образуются однодоменные структуры), что затрудняет процессы перемагничивания в слабых полях. В сплаве CoP при изменении содержания фосфора значение H_C изменяется более чем на 3 порядка. При увеличении содержания P вплоть до 5% (по массе) имеет место увеличение коэрцитивной силы H_C , но при более высокой концентрации фосфора наблюдается ее резкое уменьшение, связанное с тем, что осадки сплавов с высоким содержанием фосфора представляют собой однофазные метастабильные аморфные системы. При нагреве таких осадков происходит образование пересыщенного твердого раствора фосфора, а затем выпадение фаз Fe_3P или Co_2P . Аномально низкая коэрцитивная сила аморфных систем связана, очевидно, с отсутствием кристаллографической магнитной анизотропии и границ кристаллов — факторов, в значительной степени определяющих величину H_C . Снижение H_C с ростом содержания фосфора в сплавах FeP не сопровождается заметным снижением намагниченности насыщения, что позволяет получать важные для практики магнитомягкие материалы.

Соосаждение металлов группы железа с W и Mo также позволяет в широких пределах менять коэрцитивную силу вследствие того, что при достаточном содержании W или Mo происходит переход от кристаллических пересыщенных твердых растворов к аморфным системам с низкой коэрцитивной силой.

Недавно электроосаждением получены такие магнитотвердые сплавы на основе железа, как Fe—Pt. Магнитотвердые покрытия имеют высокую остаточную намагниченность и требуют сильных внешних магнитных полей (до 10^5 А/м) для достижения насыщения; в соответствии с этим их используют как постоянные магниты.

Магнитные свойства всех таких осадков определяются в основном их структурой, а также включениями водорода и других примесей. Коэрцитивная сила в большой степени зависит от величины внутренних механических микронапряжений, генерирующих неоднородности, в которых перемагничивание сильно затруднено. В случае кобальта очень велика разница в магнитных свойствах между осадками с кубической и гексагональной решетками. Кубический Co (который обычно осаждается при $pH < 2$) является низкокоэрцитивным, в то время как обычный гексагональный Co может быть высококоэрцитивным (до 10^4 А/м и выше).

Итак, магнитные характеристики в основном определяются составом и структурой сплава, размером и формой зерен ферромагнитной фазы, а также толщиной пленки и механическими напряжениями.

ями. В некоторых случаях проявляется роль текстуры, поскольку оказывается возможным расположить ось легкого намагничивания в направлении внешнего намагничивающего поля, что облегчает магнитное насыщение в слабых полях. Зависимость магнитных свойств от условий осаждения, а также после термообработки или старения обычно удается объяснить соответствующими изменениями структуры или состава осадков.

15.6. ПЛАСТИЧНОСТЬ

К важнейшим механическим характеристикам металла относятся предел прочности σ и относительное удлинение при разрыве ϵ , а в случае гальванопокрытий — также их внутренние напряжения, твердость и прочность сцепления с основой. С указанными свойствами связана такая важная для практики величина, как износостойкость. В некоторых случаях измеряют также величины коэффициентов трения в различных условиях, иногда модуль упругости E .

Разрушение металлического образца при его механическом нагружении происходит в результате возникновения трещин, которые распространяются под действием приложенной нагрузки. Обычно в этих условиях в некотором месте образца происходит уменьшение поперечного сечения (образуется шейка), что приводит к возникновению повышенных локальных напряжений, вызывающих пластическое течение, а затем разрушение.

Измерения локальных деформаций показывают, что разрушение пленок толщиной 10–100 мкм происходит в тот момент, когда большая часть удлинения локализована вблизи зоны разрыва, хотя видимой шейки и не возникает. Длина этой зоны удлинения Δl , где сосредоточено более половины всей деформации, составляет $(10\text{--}20)h$, где h — толщина образца. Пластичность в целом характеризуется общей величиной относительного удлинения при разрыве, эта величина сильно зависит от длины, толщины и формы образца, а также от условий испытаний, поэтому приводимые в литературе данные часто неопределимы и могут использоваться только как ориентировочные.

Часто наблюдается логарифмическая зависимость между толщиной образца и относительным удлинением. Однако в случае электролитических осадков зависимость может быть более сложной, отражая влияние нескольких факторов. Во-первых, при утолщении может возрастать плотность подвижных дислокаций и происходить их активация. Поверхность является местом закрепления дислокаций, а при утолщении ее роль падает. Кроме того, пластическое течение сильно зависит от того, сколько зерен имеет объект по толщине. Если всего несколько, то смещения зерен относительно друг друга затруднены, а осадки со столбчатой структурой могут иметь всего одно зерно по толщине и поэтому менее пластичны.

При этом следует учитывать, что размер зерен изменяется с толщиной: при осаждении на инородную основу в первых слоях зерна мельче, затем их размер возрастает и стабилизируется, достигая некоторой величины, характерной для данных условий осаждения.

В связи с этим зависимость пластичности от толщины может быть в какой-то степени косвенной, отражающей зависимость размера зерен. Кроме того, большая часть измеряемой деформации локализована в короткой зоне, прилегающей к месту разрыва, а остальная часть испытуемого образца деформирована гораздо меньше. В результате абсолютный результат измерений пластичности зависит от соотношения длины образца, его ширины и толщины. Поэтому сопоставлять можно только данные для образцов одинаковой длины и толщины, а для полноты картины лучше иметь набор данных для различных толщин.

Для получения наиболее воспроизводимых результатов, как показывает опыт, лучше всего использовать образцы длиной 40–80 мм и шириной 8–12 мм. Следует избегать образования концентраторов напряжений; скорость деформации должна быть невысокой (порядка 1 мм/мин), иначе режим испытаний не будет квазистатическим и разрушение произойдет при пониженной деформации.

Гальванопокрытия являются сравнительно малопластичными; пластичность, однако, сильно возрастает после термической обработки.

Наиболее пластичны, как правило, осадки из мелких блоков с дефектами упаковки или двойниковыми границами. Пластичность обусловлена высокоподвижными частичными дислокациями, если они не блокированы примесями. Снижение пластичности, приводящее к хрупкости, может быть связано с закреплением дислокаций, выделением примесей по границам зерен, например в результате отеснения примесей растущим фронтом осадка при малых скоростях роста.

Наряду с деформационными испытаниями, о пластичности часто судят косвенно и качественно, например, по появлению трещин на покрытии при деформации (растяжении, изгибе) основы вместе с покрытием.

Важной для прикладных целей является возможность увеличения пластичности; наряду с термообработкой для этого могут применяться некоторые органические добавки. Так, пластичность меди увеличивается, если в электролит ввести димеркаптобензотиазол или акриламид. При этом изменяется механизм роста осадка и его субструктура.

15.7. ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ

Предел прочности гальванических покрытий зависит от толщины пленки, конфигурации образца и условий деформации, но в меньшей степени, чем относительное удлинение. Лишь для покрытий тоньше

10 мкм наблюдались сильные изменения предела прочности по сравнению с толстыми осадками. Обычно прочность тонких слоев выше, но иногда наблюдается и противоположная тенденция, в частности, когда тонкие покрытия были отличны по своей структуре или составу. При этом играют роль пористость тонкого слоя, возможное повышение содержания в нем водорода и влияние подложки на структуру — т. е. те факторы, которые ослабевают при утолщении осадка. Практика показывает, что при изучении прочности достаточно ограничиться толщинами осадков в пределах 10–60 мкм.

Прочность (предел прочности σ_B , как и предел текучести) определяется не только самим материалом образца, но и его микроструктурой, в особенности плотностью дислокаций N . Общая зависимость имеет вид

$$\sigma_B \approx \sigma_B^0 + kN^{1/2}, \quad (15.6)$$

где $k \approx 0,1$ Н/м.

Пропорциональность прочности величине $N^{1/2}$ связана с тем фактом, что теоретически необходимое для движения дислокации напряжение пропорционально модулю Юнга (точнее, модулю сдвига G) и квадратному корню из N . Дислокации закреплены на внешней поверхности и на примесных атомах, и поэтому осадки, содержащие загрязнения (а также более тонкие покрытия), могут быть более прочными и менее пластичными по сравнению с более толстыми осадками высокой чистоты.

Высокая прочность достигается в осадках с малым размером зерен. У мелкозернистых металлов (с зернами размером $d = 0,1$ мкм и менее) возрастает предел текучести, а также предел прочности, твердость и усталостная прочность, причем для предела прочности соблюдается соотношение (Э. Холл [5], Н. Петч [6]):

$$\sigma_B \approx \sigma_B^0 + k^*d^{-1/2}, \quad (15.7)$$

где k^* — некоторая константа. Для предела текучести эта формула имеет серьезные теоретические обоснования, связанные с тем, что соседние зерна затрудняют процессы скольжения внутри данного зерна, ограничивая подвижность его границ, и поэтому в случае мелких зерен механические свойства сильно зависят от их размеров. Соотношение Холла–Петча (15.7) имеет довольно общий характер, но в случае применения к твердости и пределу прочности его следует рассматривать как эмпирическое. Величина коэффициента k^* зависит от совершенства границ зерен, их угловой разориентировки и наличия примесей на границе.

В результате действия всех указанных факторов предел прочности электролитических осадков может в 2–3 раза и более превышать обычные величины, характерные для металлургических, в том числе прокатанных, металлов.

Как правило, наиболее прочные осадки являются одновременно наименее пластичными. Однако неоднократно отмечалась и положительная корреляция между пределом прочности и пластичностью в случае одностипных осадков. Вероятнее всего, малопластичные осадки хрупко разрушаются раньше достижения их истинного предела прочности.

При термической обработке осадков их предел прочности обычно монотонно уменьшается с повышением температуры, но иногда наблюдается повышение прочности и твердости в результате перераспределения примесей. Относительное удлинение возрастает при нагреве почти всегда, и в случае отожженных образцов на деформационных кривых наблюдается площадка текучести.

Представляет интерес возможная связь между потенциалом осаждения и пределом прочности осадка. Была обнаружена линейная зависимость между пределом прочности и корнем квадратным из перенапряжения [4]. Вероятно, это связано с тем, что некоторая постоянная доля энергии, выделяемой при разряде иона, переходит в кристаллическую решетку в форме энергии дислокаций. Тогда плотность дислокаций пропорциональна перенапряжению η , и общая зависимость σ_B от η является просто следствием правила Холла–Петча.

Увеличение плотности тока в общем случае может сложным образом влиять на предел прочности, поскольку, с одной стороны, при этом возрастает перенапряжение и, следовательно, увеличивается плотность дислокаций, но, с другой стороны, при повышении плотности тока обычно уменьшается соосаждение примесей. Нередко наблюдаемое возрастание прочности при усилении перемешивания связано прежде всего именно с интенсификацией включения примесей в растущий осадок. В целом влияние примесей нередко превосходит влияние всех остальных факторов, но может быть неоднозначным, так как прочность зависит не только от концентрации примесей, но и от характера распределения их в осадке. Равномерное распределение в виде мелких включений увеличивает прочность, а сегрегация по границам зерен — уменьшает. Роль примесей хорошо иллюстрируется резким изменением свойств осадков никеля при рН выше 5,5, когда начинается выпадение гидроксидных соединений и включение их в осадки. Относительная роль примесей и размеров зерен видна из рис. 15.11, на котором показана зависимость Холла–Петча для микротвердости осадков Ni разной степени чистоты. Повышение температуры электролита также практически всегда приводит к получению более пластичных образцов с меньшим пределом прочности — как за счет снижения перенапряжения, так и по причине более высокой чистоты получаемых осадков: при повышении температуры снижается адсорбция примесей и, следовательно, уменьшается их включение.

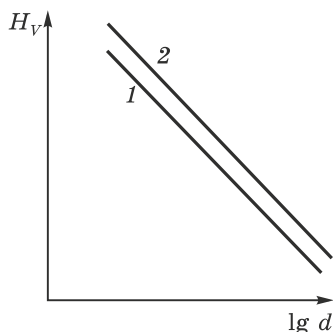


Рис. 15.11. Зависимость твердости от размеров зерна для осадков Ni: высокочистые осадки (1); никель с примесями (2)

15.8. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ

В некоторых приложениях предъявляются довольно высокие требования к прочности и пластичности гальванопокрытий. Это связано с тем, что покрытие не должно растрескиваться в процессе эксплуатации (в результате действия внешних нагрузок, а также и собственных внутренних напряжений) и разрушаться раньше основного материала. Для этого оно должно одновременно иметь достаточную прочность на разрыв и допускать определенную степень деформации, т. е. не быть хрупким.

Основные характеристики прочности и пластичности металла содержатся в так называемой диаграмме растяжения, которую получают, исследуя зависимость удлинения образца специального вида от приложенной к нему растягивающей силы. Тангенс угла наклона этой диаграммы равен модулю упругости материала, характерные точки на ней дают предел текучести и предел прочности, а также абсолютное и относительное удлинение (при разрыве), которые являются показателями пластичности.

С этими важнейшими свойствами материала связаны и другие его характеристики — твердость и износостойкость.

Диаграммы растяжения металлов обычно получают с помощью массивных цилиндрических образцов, в то время как гальванопокрытия представляют собой довольно тонкие пленки или фольги, поэтому исследования их механических свойств имеют ряд специфических особенностей.

Прежде всего, как уже говорилось, это связано с тем, что образцы в виде пленок или очень тонких пластин (отделенных от основы) разрушаются так, что значительная часть удлинения локализуется вблизи зоны разрыва. Это имеет место и в случае растяжения проволоки; однако на тонких фольгах почти не проявляется образование шейки. Около половины всего удлинения оказывается локализованной в зоне,

длина которой при толщине фольги 50–70 мкм составляет не более миллиметра. Практически это означает, что абсолютное удлинение образца непропорционально его длине, и, следовательно, результат определения относительного удлинения зависит от общей длины образца. Поэтому испытания серии образцов всегда выполняют при одинаковой конфигурации образцов и на одной и той же установке.

Важно правильно подготовить образец для испытаний. Чтобы отделить покрытие в индивидуальном виде, необходимо обеспечить его низкое сцепление с основой. Для этого в качестве субстрата используют титан, стеклоуглерод, нержавеющую сталь или другой материал, обеспечивающий низкую адгезию. Можно использовать и методы снижения адгезии, применяемые в гальванопластике (покрытие основы графитом), а также растворять основу в подходящем травителе.

В случае тонких фольг результаты механических испытаний зависят от их толщин, так как в первых слоях меняется структура осадка. При дальнейшем утолщении, обычно при толщине более 8–10 мкм, величина предела прочности остается неизменной.

Образец необходимой формы вырезают или вытравливают из отделенной от основы фольги. Обычно делают плавные расширения на концах для помещения в зажимы разрывной машины либо к концам прямоугольного образца припаивают более толстые пластины. Одной из трудностей является возникновение концентраторов напряжений; во избежание появления зазубрин по краям рекомендуют образцы вытравливать по заданной форме, хотя возможно и вырезание по шаблону. Кроме того, осадок должен иметь одинаковую толщину, иначе разрыв произойдет в наиболее тонком месте, соответствующем пониженной плотности тока. В качестве меры удлинения лучше всего измерять расстояние между нанесенными на образец метками (не царапинами). В последнее время используются датчики деформации, которые можно располагать в различных местах образца.

Удобным способом является использование образца в виде кольцевой ленты (рис. 15.12), которую растягивают двумя вставленными в кольцо стержнями.

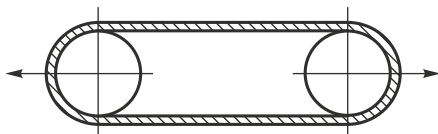


Рис. 15.12. Растяжение образца двумя стержнями, вставленными в кольцо

При испытаниях следует избегать перекоса образцов при помещении в зажимы, так как это приводит к резкой неравномерности напряжений и к искажению результатов. Искажение результатов

наблюдается и при слишком высоких скоростях растяжения. Оптимальная скорость не превышает 2 мм/мин.

Существуют и другие методы контроля пластичности, не связанные с разрывными испытаниями. Так, можно изгибать испытуемый образец вокруг конического шаблона, регистрируя тот радиус кривизны, при котором возникнут трещины. В случае сравнительно хрупких осадков их можно изгибать в виде U-образного образца вместе с основой непосредственно в микрометре, сближая его концы поворотом винта. Есть методы вдавливания шарика или пуансона со сферической головкой. Как правило, подобные методы дают завышенные величины относительного удлинения.

Величины предела прочности ряда материалов гальванопокрытий приведены в табл. 15.6.

Таблица 15.6

Предел прочности σ_B гальванопокрытий

Осажденный металл	Cu	Ag	Au	Ni	Zn	Cd	Cr	Fe	Pb
Предел прочности, МПа	150–400	170–200	60–120	300–600	80–110	60–90	130–380	400–900	15–20

15.9. МИКРОТВЕРДОСТЬ

Микротвердость, как и пластичность, не является вполне однозначной характеристикой материала, но измеряется она достаточно просто и важна для технических приложений, что делает ее одним из важнейших параметров, характеризующих механические свойства гальванопокрытий. Литературные данные о твердости ряда электроосажденных металлов довольно многочисленны, хотя и не всегда сопоставимы, поскольку твердость чувствительна к чистоте растворов, толщине покрытий и другим факторам. Твердость является сложной функцией состава осадка и его микроструктуры и может изменяться в широких пределах для одного и того же металла. Например, микротвердость осадков серебра меняется в пределах от 400 до 1900 МПа. К сожалению, данные разных авторов дают значительный разброс.

Измерения твердости проводят с помощью микроинденторов путем их вдавливания в изучаемую поверхность при невысоких нагрузках (1 Н и менее), в связи с чем и говорят о микротвердости.

Зависимость микротвердости от плотности тока, температуры, перенапряжения и т. д. связана прежде всего с изменениями чистоты и размеров зерен образца, как и в случае других механических свойств.

Осадки, полученные из очень чистых растворов, обычно являются менее твердыми, чем из обычных электролитов, но и они имеют

более высокую твердость, чем металлы, полученные металлургическим путем. Исключением являются лишь легкоплавкие металлы, рекристаллизация которых происходит при температуре, близкой к комнатной; поэтому они теряют повышенную твердость, которая могла наблюдаться непосредственно после осаждения; релаксационные процессы проходят уже во время осаждения.

Как правило, обнаруживается, что большой твердостью обладают осадки, полученные при более высоких катодных потенциалах. Это отчасти можно объяснить уменьшением размеров зерен. Однако вряд ли можно утверждать, что между твердостью и размером зерен всегда имеется функциональная зависимость. Дело в том, что как уменьшение зерна, так и повышение твердости могут быть вызваны общей причиной — включением посторонних частиц. В большинстве случаев для правильного объяснения опытных данных необходимо рассмотрение различных сторон процесса роста осадка. Например, механизм влияния примесей на твердость может быть сложным: примеси при их включении в осадки могут вызывать искажения кристаллической решетки, повышать плотность дислокаций и снижать их подвижность.

Довольно часто повышенная твердость гальванопокрытий по сравнению с металлургическими образцами связана с присутствием в них серы (которая попадает из молекул добавок, а в осадки никеля еще и из сульфамата) или углерода, источником которого может быть цитрат, другие органические вещества или растворенный в электролите углекислый газ. Другими подобными примесями являются фосфор, который попадает в покрытия из анодов и из ионов пиррофосфата и гипофосфита, и водород.

Содержание этих примесей может достигать 1% и выше. Некоторые осадки никеля содержат до 0,1% гидроксидов, которые соосаждаются при защелачивании прикатодного слоя; твердость никелевых покрытий резко возрастает в результате их осаждения при pH выше 5,5. На рисунке 15.13 приведена зависимость твердости осадков никеля H_V от содержания в них серы. Можно видеть, что при невысоких концентрациях твердость резко возрастает, но при достижении предела растворимости возрастание прекращается, так как выпадает NiS в виде твердой фазы. Аналогично ведет себя зависимость твердости золота от включений кобальта.

С помощью измерений микротвердости на поперечных шлифах замечено, что твердость зависит от того, насколько близко к основе проводится измерение. Это связано в основном с изменением размеров зерен по толщине.

Измеряют микротвердость обычно на специально приспособленных оптических приборах, совмещающих возможность нанесения отпечатка вдавливаемой алмазной пирамидой при фиксированной нагрузке и измерения диагонали этого отпечатка с помощью окуляр-микрометра. В относительно широких пределах можно считать, что

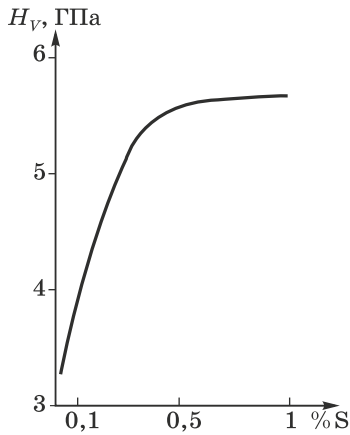


Рис. 15.13. Зависимость микротвердости осадков никеля от концентрации серы в осадках

площадь отпечатка пропорциональна нагрузке и обратно пропорциональна твердости. Поэтому твердость определяется как отношение нагрузки к указанной площади боковой поверхности пирамиды (пропорциональной квадрату измеренной диагонали).

В случае если используется стандартная пирамида с углом при вершине 136° , то формула для определения микротвердости принимает вид

$$H_V = 1,854P/d^2, \quad (15.8)$$

где P — нагрузка в ньютонах, d — длина диагонали отпечатка в микронах. Желательно, чтобы среднеквадратичная шероховатость поверхности не превышала 0,5 мкм, иначе отпечатки смазываются и их размер трудно измерить. Как правило, величина нагрузки составляет 0,1–1,0 Н. Чтобы результаты измерений не зависели от твердости основы, покрытие должно иметь достаточную толщину (обычно не меньше половины диагонали отпечатка).

Величины микротвердости, характерные для гальванопокрытий некоторыми металлами и сплавами, приведены в табл. 15.7. Приведенные величины являются усредненными; в действительности микротвердость сильно зависит от условий осаждения, поэтому реальные величины могут отличаться в пределах 20%. После окончания электролиза микротвердость нередко медленно уменьшается в результате процессов перестройки кристаллической решетки и перераспределения примесей. Так, микротвердость меди падает за 6 мес на 20–40% (в зависимости от использованной органической добавки). Процессы релаксации сильно ускоряются при увеличении температуры и идут очень быстро при температуре рекристаллизации

Таблица 15.7

Микротвердость H_V гальванических покрытий (в МПа)

Металл (сплав)	Микротвердость H_V	H_V после отжига
Ag	800±200	270±30
Ag (блест.)	2300±400	300±50
Ag–Sb	1600±200	—
Au	800±200	220±40
Au–Sb	2500±500	—
Au–Co	2900±500	—
Cd	400±100	250±50
Co	4000±700	—
Cr (твердый)	9000±1000	3000±400
Cr (молочный)	5000±800	—
Cu	800±300	530±100
Cu–Sn	4500±800	—
Fe (гор. раствор)	1800±200	1600±200
Fe (хол. раствор)	5400±800	1800±200
Fe–W	11000±1000	—
Ir	8800±800	—
Ni (матовый)	2500±500	1700±200
Ni (блест.)	4200±800	1900±200
Ni (хим.)	5600±1000	7800±1000
Ni–Sn	6500±500	—
Ni–Pd	3000±500	—
Os	8600±800	—
Pb	100±20	—
Pb–Sn	140±20	—
Pd	2600±500	480±40
Pt	3100±500	450±60
Rh	7800±1200	1200±100
Ru	9200±1000	2600±300
Sn	160±30	140±20
Zn	500±100	420±50
Zn–Co	3200±300	—
Zn–Ni	1000±200	—

данного металла (табл. 15.8). В присутствии примесей эта величина смещается в сторону более высоких температур.

Общий характер зависимости микротвердости от условий осаждения иллюстрируется табл. 15.9, из которой можно видеть, что эта величина, как правило, уменьшается с температурой и возрастает с плотностью тока осаждения.

Таблица 15.8

Температуры рекристаллизации гальванических покрытий
(в шкале Цельсия): t_b — температура начала рекристаллизации,
 t_e — температура окончания рекристаллизации

Металл	Ag	Cr	Cu	Ni	Zn	Co	Fe	Pd	Rh
t_b	100	600	200	450	120	500	500	500	700
t_e	300	800	400	600	130	650	700	700	900

Таблица 15.9

Микротвердость осадков меди из простых
сульфатных растворов (в МПа)

Температура осаждения, °С	Плотность тока, мА/см ²			
	10	20	40	60
20	920	980	1060	1270
40	810	850	920	1020
60	750	790	880	950
80	700	740	810	860

Можно установить корреляцию между микротвердостью H_V и пределом прочности данного покрытия; эту зависимость часто выражают формулами типа $\sigma_B \approx 0,3H_V$, хотя в действительности эта связь сложнее. Более общая формула имеет вид

$$\sigma_B \approx k_1 H_V + k_2, \quad (15.9)$$

где k_1 и k_2 — эмпирические коэффициенты, подбираемые для данной серии измерений.

Значения микротвердости коррелируют не только с пределом прочности, но также и с величиной внутренних напряжений, с хрупкостью и износостойкостью. Например, покрытия из сплава Cr–V имеют максимальную твердость (около 13 000 МПа) только в тех случаях, когда внутренние напряжения превышают 1000 МПа.

С помощью микроиндентирования можно оценить также стойкость покрытия к образованию трещин. При вдавливании индентора с силой 5 Н и более возле отпечатка возникают трещины, распространяющиеся от отпечатка вдоль диагонали. Длину трещин в сочетании с величиной нагрузки можно использовать для оценки трещиностойкости покрытия.

15.10. ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ (ВН)

Одной из важных и часто измеряемых характеристик гальванопокрытий являются внутренние, или остаточные, напряжения (ВН). Материал осадка после получения находится либо в растянутом, либо

в сжатом состоянии, как если бы он был сначала сжат или растянут, а затем прочно приклеен к подложке (рис. 15.14). Растянутый осадок сжимает подложку, сжатый, наоборот, растягивает. Напряжения растяжения (обычно им условно приписывается знак плюс) наблюдаются обычно в покрытиях из никеля, железа, кобальта, хрома, родия, марганца, палладия, сплавов золота. При высоких напряжениях в толстых осадках может наблюдаться растрескивание. ВН сжатия более характерны для легкоплавких металлов — цинка, свинца, олова, висмута, индия и кадмия. Такие осадки не растрескиваются, но могут вспучиваться и отслаиваться от основы.

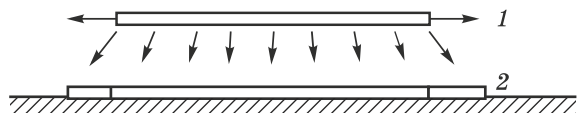


Рис. 15.14. Схематическое изображение осадка с внутренними напряжениями растяжения: 1 — ненапряженный осадок, 2 — напряженный (растянутый) осадок на подложке

От условий осаждения напряжения зависят очень сильно. Обычно наблюдается возрастание ВН при снижении плотности тока, при уменьшении температуры и увеличении pH. При нестационарных режимах электролиза ВН обычно заметно снижаются. Включение примесей, как металлических, так и неметаллических, может влиять в обоих направлениях.

В относительно тонких покрытиях напряжения обычно выше, и в ходе электроосаждения несколько снижаются (по мере утолщения покрытия). При этом ВН в нижележащих слоях покрытия (т. е. ближе к основе) изменяются как из-за послеэлектролизных явлений (релаксация напряжений), так и под действием внешних слоев покрытия. Напряжения в меди, серебре и некоторых других металлах после окончания электролиза снижаются в течение нескольких суток.

Гипотетических причин и, соответственно, механизмов возникновения ВН несколько. ВН могут возникнуть в момент срастания островков, возникших на первом этапе кристаллизации. Исследования кристаллизации из пара, наряду с электрокристаллизацией, показали, что напряжения действительно возникают при слиянии нескольких зародышей в один кристалл. Слияние происходит, когда между островками еще имеются небольшие зазоры, что и приводит к напряженному состоянию после слияния. Интересно, что в самих островках до слияния наблюдалось сжатие, обусловленное силами поверхностного натяжения, а после коалесценции напряжения меняли знак.

Поэтому тенденция увеличения напряжений с ростом плотности тока может быть вызвана увеличением числа образующихся зародышей и количества несоответствий в местах стыковки. Рост тем-

пературы приводит к ускорению диффузии, частично залечивающей места несоответствий, и т. д. Однако этот механизм действует лишь в довольно тонких слоях. При утолщении возрастают напряжения растяжения из-за образования и коалесценции новых островков; в легкоплавких металлах, однако, могут развиваться ВН сжатия вследствие попадания диффундирующих адатомов в границы зерен.

Наряду с этим ВН зависят от избыточной энергии кристаллической решетки. Энергия эта обусловлена перенапряжением выделения металла и запасается, как это предполагали, в форме упругих деформаций решетки. Действительно, металлы с высоким перенапряжением осаждения обычно являются и более напряженными.

Еще одна причина развития внутренних напряжений — соосажденные примеси и дефекты кристаллического строения. Примеси могут вызвать напряжения обоих знаков — и растяжения, и сжатия. Присутствие примесей само по себе не всегда вызывает напряжения в макромасштабе, однако послеэлектролизные изменения состояния примесей (например, распад молекул с последующими диффузионными процессами) приводят к возникновению макронапряжений. При этом даже в отсутствие специально вводимых добавок напряжения могут возникнуть в результате включения в осадок гидроксидов или основных соединений с последующим распадом или дегидратацией их молекул. Возможно и увеличение объема включенных посторонних молекул за счет теплового движения после зарастания этих молекул слоями металла (по сравнению с состоянием, когда они были ориентированы полем двойного слоя). Возможен также распад включений на продукты с большим объемом.

Особое место среди включающихся в осадки веществ занимает водород. Включенный водород может путем диффузии выходить из осадка в основу или в воздух, и в результате уменьшения общего объема происходит развитие внутренних напряжений растяжения. Если же водород скапливается в микропустотах внутри осадка, то наблюдаются напряжения сжатия. Кроме непосредственного действия самого включенного водорода, его одновременное с металлом выделение приводит к подщелачиванию прикатодного слоя, что вызывает попадание в осадки оксидно-гидроксидных соединений.

Напряжения в присутствии примесей снижаются в тех случаях, когда их влияние противоположно по сравнению с другими факторами. Типичным примером является снижение напряжений растяжения в осадках никеля в присутствии сахараина. По мере увеличения содержания сахараина в растворе напряжения снижаются, а затем меняют знак (при концентрации сахараина около 1 г/л).

Роль так называемых точечных дефектов сходна с ролью примесей. Вакансии или микропустоты атомарных размеров приводят к развитию напряжений растяжения, межузельные атомы, напротив, к напряжениям сжатия. Этот механизм изучен довольно подробно.

Кроме того, в очень тонких осадках на границе с основой могут возникнуть ВН за счет несоответствия кристаллических решеток осадка и основы. Этот механизм действует только при эпитаксиальном росте, т. е. в случае, когда структура осадка продолжает структуру основы, и тогда возникают так называемые дислокации несоответствия и связанные с ними напряжения. Если же происходит образование трехмерных зародышей с формированием собственной структуры покрытия, то напряжения в тонких слоях оказываются значительно более низкими.

В табл. 15.10 приведены наиболее характерные величины ВН в осадках различных металлов. Следует иметь в виду, что эти данные носят грубо ориентировочный характер, так как ВН особенно сильно зависят от условий осаждения. Обычно покрытия из цинка, меди, олова, свинца, серебра, латуни и бронзы имеют напряжения, не превышающие по абсолютной величине 50 МПа. Покрытия из никеля, железа, золота и их сплавов обладают ВН растяжения до 300 МПа. Наиболее напряженными являются осадки кобальта, палладия, родия и особенно хрома.

Таблица 15.10

Характерные величины внутренних напряжений (в МПа) в гальванических покрытиях толщиной 10 мкм, полученных из электролитов без добавок, при комнатной температуре; знак минус соответствует ВН сжатия

Cu	Ag	Au	Ni	Zn	Cd	Bi	Cr	Fe	Sn	Pb	Co	Pd	Rh	Sb
20	−60	160	270	−20	−5	−20	800	240	−15	−5	400	500	700	−10

15.11. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Наиболее простым и широко распространенным методом *in situ* является так называемый метод гибкого катода. Исследуемый осадок наносят на одну сторону гибкой узкой пластины (вторую изолируют стойким лаком) и регистрируют ее кривизну в процессе осаждения. Проще всего регистрировать смещение свободного конца консольно зажатой пластины (рис. 15.15), например, с помощью лазерного луча. В случае напряжений сжатия этот конец смещается от анода, в случае напряжений растяжения — к аноду; при этом первоначальные напряжения несколько снижаются по сравнению со случаем абсолютно жесткого (достаточно толстого) катода.

Решение чисто механической задачи о связи напряжений с регистрируемым смещением приводит в простейшем случае к *формуле Стони*, которой до сих пор часто пользуются в случае очень тонких осадков. Более точное решение задачи показывает, что при равенстве коэффициентов Пуассона материалов осадка и основы (что с достаточной точностью почти всегда верно) смещение *f* связано

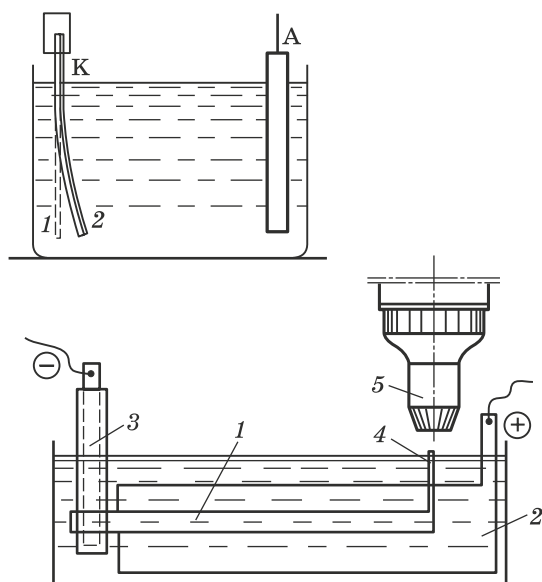


Рис. 15.15. Измерение внутренних напряжений путем контроля смещения свободного конца 4 гибкого катода 1; 2 — раствор, 3 — зажим, 5 — микроскоп, А — анод, К — катод

с величиной напряжений σ и другими параметрами следующим образом:

$$\sigma = E_s(df/dh)d^2(1 + 4\gamma\theta - 2\theta)/[3l^2(1 - \mu)]. \quad (15.10)$$

Здесь f — смещение свободного конца консоли, $\gamma = E_d/E_s$ — отношение модулей упругости осадка и основы, $\theta = h/d$ — отношение толщин осадка и основы, l — длина образца, μ — коэффициент Пуассона, который для осадка и основы обычно можно считать одинаковым ($\mu \approx 0,3$). Это уравнение значительно точнее формулы Стони $\sigma = E_s d^2 f / (3hl^2)$.

Недостаток метода гибкого катода заключается в трудности его автоматизации. Этого недостатка лишен метод растяжения–сжатия ленточного или трубчатого катода, в котором можно использовать любой (например, индуктивный или емкостной) чувствительный датчик перемещений. В этом случае относительное изменение длины образца связано с напряжениями соотношением

$$\sigma = (d \ln l / dh) [0,5 E_s d / (1 - \mu_s) + E_d h / (1 - \mu_d)]. \quad (15.11)$$

Здесь учтено, что осадок наносится на две стороны основы. Величина σ есть напряжение в слое, соответствующем толщине h , а некоторое различие коэффициентов Пуассона основы (μ_s) и осадка (μ_d) в данном случае учитывается.

Вместо пластины иногда используют проволоку. Однако в этом случае проволока не должна быть слишком тонкой, а осаждение следует

вести или потенциостатически, или при постоянном контролируемом увеличении тока, так как по мере утолщения заметно изменяется рабочая площадь катода.

Кроме того, разновидностью метода гибкого катода является метод спирального контрактометра, в котором вместо полоски использована спиральная лента. Этот метод имеет более высокую чувствительность благодаря большей длине катода.

В итоге таких измерений строят зависимость напряжений от толщины осадка. При этом необходимо понимать, что вычисленные напряжения являются, во-первых, локальными, т. е. соответствуют данному слою осадка, а во-вторых, соответствуют моменту осаждения данного слоя. Ведь при нанесении последующих слоев напряжения в ранее нанесенных слоях изменяются в связи с требованием равновесия всего образца, подобно тому, как в ненапряженной подложке развиваются напряжения сжатия при нанесении на нее осадка с напряжениями растяжения. И в этом смысле нижележащие слои для более поздних играют роль субстрата. Поэтому всегда важно различать, какие напряжения имеются в виду в каждом конкретном случае: начальные локальные, начальные средние (по всей толщине), остаточные локальные (т. е. послеэлектролизные) или остаточные средние. Наконец, нередко происходит некоторая релаксация напряжений после окончания электролиза. Следует отметить, что в большинстве публикаций на эту тему такое различие не проводится.

Кроме механических методов, существует удобный рентгеновский метод определения внутренних макронапряжений, но он уступает в точности механическому и требует весьма совершенной аппаратуры. При этом необходимо различать макронапряжения и микронапряжения (точнее, микроискажения). Макронапряжения (о которых здесь и идет речь) находят по величине смещений максимумов линий рентгеновской дифракции при съемке образца под разными углами (это известно как «метод $\sin^2 \varphi$ »). Такие смещения связаны с влиянием макронапряжений на период кристаллической решетки.

Что касается микроискажений, то они непосредственно связаны с дислокационной структурой осадков и размером субзерен, не имеют знака (так как в осадке есть и сжатые, и растянутые микрообласти) и обычно имеют порядок 10^{-3} . Находят их величину из данных рентгеновской дифрактометрии путем анализа уширения (размытия) линий.

15.12. СЦЕПЛЯЕМОСТЬ ОСАДКОВ С ОСНОВОЙ (АДГЕЗИЯ)

Сцепляемость, или сцепление, покрытия (осадка) с основой (или, что то же, адгезия к основе) является одной из основных характеристик этой системы. В зависимости от области применения покрытия, в гальванотехнике требуется либо очень высокая, либо очень низкая адгезия. Низкая адгезия нужна в случае, когда покрытие должно

отделяться от основы и использоваться самостоятельно (например, в гальванопластике), высокая — во всех остальных случаях. Высокая адгезия либо обеспечивается непосредственным межатомным взаимодействием материалов осадка и основы (например, при эпитаксиальном росте, когда структура осадка воспроизводит структуру основы), либо является результатом взаимной диффузии этих материалов, в результате чего образуется промежуточный слой. Иногда такой промежуточный слой создается специально из какого-либо третьего материала. Наконец, сцепление может быть высоким просто за счет чисто механического взаимного зацепления неровностей поверхностей осадка и основы.

Из этого следует, что адгезия в сильнейшей степени зависит:

- 1) от предварительной обработки поверхности основы (очистки, полировки, травления, выявления структуры на атомарном уровне);
- 2) условий формирования первых слоев покрытия (способствуют они или не способствуют образованию большого числа кристаллических зародышей, происходит ли контактный обмен);
- 3) обработки системы основа–покрытие после осаждения (например, прогрева при температуре, обеспечивающей взаимную диффузию компонентов).

Для каждой конкретной пары основа–покрытие оптимальные условия для достижения хорошего сцепления различны и зависят как от химических, так и от физических свойств обоих металлов или сплавов. В каждом случае наилучшая адгезия достигается путем выполнения определенных процедур, разработанных в ходе специальных предварительных исследований и обычно описанных или в стандарте, или в технических условиях, или в другой специальной литературе.

Все это в равной мере относится и к нанесению слоев на неметаллические подложки методами химического восстановления, вакуумной конденсации и т. д.

В данном разделе будут в общих чертах рассмотрены как наиболее распространенные и общие методы обеспечения высокой адгезии, так и методы адгезионных испытаний.

15.13. МЕТОДЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ АДГЕЗИИ

Среди металлов и сплавов, используемых в качестве подложек, имеется всего несколько вариантов, легко обеспечивающих высокую адгезию. К ним относятся прежде всего медь, латунь и низкоуглеродистая сталь. Более сложные проблемы возникают при нанесении покрытий на такие легкие металлы, как алюминий, магний и бериллий, а также на нержавеющие стали. Особенно трудно получить хорошее сцепление покрытий с вольфрамом, молибденом, титаном, танталом, ниобием; эти металлы удобно использовать, напротив, как подложки для легкого отделения покрытий от них. Благородные

металлы применяются в качестве подложек только в специальных научных исследованиях. Специфические проблемы возникают при осаждении металлов на непроводники: стекло, керамику и пластики — во всех этих случаях необходимо предварительное создание хорошо сцепленного проводящего подслоя.

Низкое сцепление покрытий с металлами наблюдается прежде всего из-за того, что на поверхности основы имеются жировые загрязнения. Поэтому обезжиривание поверхности является составной частью любого технологического процесса нанесения гальванических покрытий. Вторая причина низкой адгезии состоит в образовании тонких пленок (толщиной порядка нанометров) оксидов, которые на чистой поверхности металла (в том числе на легирующих компонентах основы) возникают на воздухе за доли секунды. Следовательно, одной из задач является удаление этих пленок путем, например, декапирования или травления в кислотах (травление отличается тем, что частично удаляется и слой металла, а не только оксид). В результате такого активирующего травления может образоваться не только свободная от оксида, но и достаточно шероховатая поверхность, увеличивающая площадь соприкосновения покрытия с основой, а в некоторых случаях способствующая механическому зацеплению осадка на покрываемой поверхности. Тот же эффект иногда достигается с помощью чисто механического шлифования (например, путем пескоструйной обработки). Существуют и комбинированные методы, сочетающие травление с обезжириванием, так как технологические загрязнения (например, масла) также приводят к ухудшению адгезии.

Такие электроотрицательные металлы, как алюминий, магний, бериллий и их сплавы, при обычном электрохимическом осаждении на них более положительных металлов в начальный период покрываются тонкой пленкой этих металлов в результате контактного вытеснения, что приводит к низкой адгезии покрытия. Для таких случаев разработан и широко применяется так называемый цинкатный метод, заключающийся в предварительном формировании на их поверхности тонкого и хорошо сцепленного слоя цинка, причем также методом химического (контактного) вытеснения при погружении в щелочной раствор цинката. Аналогично может применяться и станнатная обработка. Роль щелочи состоит в растворении поверхностного оксида и обеспечении сцепления химически выделенного металла. Непосредственно после такой обработки часто наносят очень тонкий слой никеля (например, из раствора Вуда, представляющего разбавленный раствор хлорида никеля и соляной кислоты) или меди (из цианидного раствора); этот метод способствует образованию большого числа мелких зерен осадка, что улучшает сцепление.

Нередко оказывается достаточным погружение катода в раствор под током, что электрохимически подавляет процесс контактного обмена в результате смещения потенциала в отрицательном направлении.

Такой же эффект дает применение повышенной плотности тока («толчок тока») в начальный период осаждения.

В случае алюминия и его сплавов часто применяется способ предварительного анодирования поверхности, т. е. создания оксидной пленки при анодной обработке, обычно в растворе фосфорной кислоты. При этом формируется пористая пленка, хорошо сцепленная с основой и имеющая сравнительно высокое сцепление с металлом, осаждаемым поверх нее. Еще один способ заключается во введении в растворы для электроосаждения специальных активаторов (например, фторидов), а также веществ, снижающих скорость контактного обмена, происходящего в начальный период электроосаждения.

При нанесении покрытий на сталь, в частности нержавеющую, часто используют получение первоначального тонкого слоя из сильно разбавленных растворов («растворов затяжки»), особенно в комбинации с предварительной обработкой поверхности в растворах кислот (серной или соляной).

Дополнительным методом улучшения адгезии является термическая обработка изделия с покрытием, причем оптимальная температура такого процесса может быть различной в зависимости от конкретной пары основа–покрытие; длительность процесса обычно 1–2 ч. Улучшение адгезии происходит в результате взаимной диффузии материалов основы и покрытия. Хотя диффузионные процессы протекают с достаточной скоростью обычно лишь при 700–800 °С, тем не менее во многих случаях для данной цели оказывается достаточным прогрев в вакууме при 150–200 °С.

Очень хорошая адгезия наблюдается в случае эпитаксиального роста осадка (когда структура осадка повторяет структуру основы). Это наблюдается, если периоды кристаллических решеток различаются не более чем на 15%, и при условии правильной подготовки поверхности (предварительного активирования). Сцеплению способствует и образование тонкого слоя сплава между подложкой и осадком.

Разработана и группа методов подготовки поверхности неметаллических материалов перед нанесением на них металлических покрытий. В этих случаях выбор метода зависит главным образом от специфики неметаллического материала. Очевидно, что подготовка поверхности кремния или германия существенно отличается от подготовки поверхности стекла, керамики или пластмасс. Общим правилом в этом случае является стремление к увеличению площади поверхности контакта осадок–основа, т. е. коэффициента шероховатости основы, а также необходимость формирования электропроводного подслоя.

15.14. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ АДГЕЗИИ

Для изучения и измерения прочности сцепления покрытий с основой разработаны разнообразные качественные, полуколичественные и количественные методы. Качественные методы позволяют различить

только высокое и низкое сцепление, полуколичественные дают оценку, например по 3- или 4-балльной шкале. С помощью количественных методов сцепление определяется в единицах какой-либо системы, например СИ.

Рассмотрим сначала относительно простые качественные и полуколичественные методы.

Самыми простыми являются методы удара молотком, опилования края напильником, многократного изгиба (вплоть до получения излома, на котором проверяют наличие отслаивания) и сжатия в тисках; они не нуждаются в комментариях. Далее нужно упомянуть полирование и крацевание. Испытание осадков толщиной 10–30 мкм производится путем кратковременного (15 с), но интенсивного полирования поверхности на полировальном круге с применением полировальной пасты, либо крацевания поверхности проволочными щетками. Показателем высокой адгезии является отсутствие вздутий на покрытии или локальных отслаиваний. Иногда для этой цели достаточно сильно потереть поверхность покрытия цилиндрическим металлическим стержнем. Наиболее подходящий метод выбирают исходя из конфигурации изделия и условий его эксплуатации. Часто изделие используется в значительно более мягких условиях, чем при испытаниях, и поэтому, например, отслаивание на изломе обычно не является отрицательным показателем.

Для более тонких покрытий (до 10 мкм) используют метод нанесения сетки взаимно перпендикулярных рисок (царапин), причем риски наносят острым инструментом так, чтобы покрытие было прорезано насквозь. После этого проверяют отсутствие отслаивания полученных прямоугольников.

Покрытия на проволоке проверяют путем контроля отслаивания после навивания проволоки на стержень (до 10 витков, причем диаметр стержня должен примерно втрое превышать диаметр проволоки), либо при ее кручении. Для покрытий на пружинах распространен контроль адгезии по наблюдениям отслаивания при растяжении пружины (двукратном или более). Растрескивание покрытий при навивке или растяжении обычно допускается. Эти методы, как и метод рисок, могут быть использованы и как полуколичественные.

Сходную информацию об адгезии дают методы, связанные с термическим воздействием. Детали с покрытием прогревают до температуры 150–200 °С (стальные — до 300 °С) в течение часа, после чего их охлаждают в воде или на воздухе и проверяют наличие вздутий (пузырей).

Переходим теперь к количественным методам.

Сцепление можно измерить методом отрыва покрытия от основы. Для этого существует ряд приспособлений, некоторые из которых изображены на рис. 15.16–15.19; способы применения этих приспособлений ясны из рисунков. В большинстве случаев измеряется сила F , необходимая для отрыва от основы покрытия определенной

площади S (обычно путем отрыва в перпендикулярном направлении). В некоторых способах (см. рис. 15.16) адгезия измеряется путем продольного сдвига кольцевого покрытия вдоль поверхности цилиндра. Поскольку эта сила оказывается пропорциональной указанной площади, то прочность сцепления определяют как отношение $P = F/S$, в связи с чем полученная величина имеет размерность обычного предела прочности материала (Н/м^2 , т. е. Па). Если величина P превосходит прочность обоих материалов — подложки и осадка, — то разрыв происходит не по их границе, а по материалу менее прочного из этих металлов, что обычно регистрируется визуально. В этом случае данный метод определяет предел прочности разрушенного металла, а о сцепляемости можно сказать только, что она превышает этот предел, т. е. очень высока.

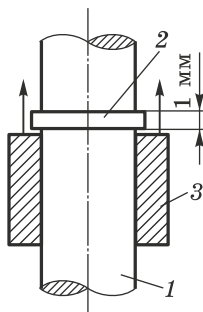


Рис. 15.16. Измерение прочности адгезии путем сдвига кольцевого осадка: 1 — стержень, 2 — осадок, 3 — цилиндр

В другой группе методов сцепление определяется методом отслаивания осадка от основы. При этом регистрируется сила, при которой покрытие отрывается от основы не по площади, а по некоторой линии (см. рис. 15.17). В этом случае адгезия количественно определяется как сила на единицу длины линии отрыва либо как энергия единицы площади (т. е. работа, затраченная на образование единицы площади поверхности расслоения) и измеряется в Н/м или Дж/м^2 . Весьма удобны и распространены методы, связанные

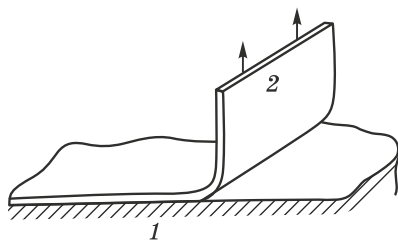


Рис. 15.17. Измерение адгезии путем отслаивания: 1 — основа, 2 — осадок

с применением конических (иногда — цилиндрических) штифтов. При этом покрытие наносится на поверхность с отверстиями, в которые вставлено несколько штифтов, торцы которых отшлифованы вместе с поверхностью основы (см. рис. 15.18). После осаждения штифты отрывают от покрытия или, наоборот, продавливают через основу, отслаивая покрытие.

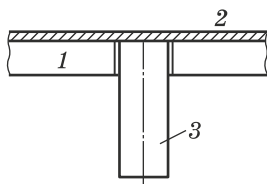


Рис. 15.18. Измерение адгезии с помощью штифтов:
1 — основа, 2 — осадок, 3 — штифт

Методы отслаивания, по-видимому, в большинстве случаев дают более реальную оценку адгезии, чем методы отрыва, так как в действительности даже и при отрыве по площади этот процесс все же идет по определенным линиям — сначала возникают «пузырьки» между оторванной частью осадка и основой, и дальнейший отрыв идет по границам этих пузырьков. Максимальная регистрируемая при этом сила просто пропорциональна максимальной длине всей указанной границы (эта длина сначала возрастает, а на некотором этапе начинает уменьшаться, достигая нуля в момент полного отрыва). Поскольку фактическая длина линии отрыва в разных случаях различна, то результаты, полученные методами отрыва и отслаивания, не всегда сопоставимы.

При использовании метода отслаивания прочность отслаиваемого осадка на разрыв должна быть достаточно высокой, чтобы вместо отслаивания не разорвался сам осадок. Поэтому, если изучаемый осадок достаточно тонок, то его следует предварительно дорастить до необходимой толщины, которая при высоком сцеплении составляет не менее 100 мкм.

Точно так же в случае метода штифтов необходимо предварительно определить их диаметр так, чтобы не происходило среза покрытия. Обычно приемлемый диаметр составляет около 2 мм.

Недостатком метода отслаивания является то, что часть энергии тратится на пластическую деформацию отрываемого покрытия, и поэтому результат измерений зависит от толщины и свойств осадка. Избежать этой погрешности можно, применяя метод отрыва через цилиндрический валик (см. рис. 15.19). Тогда можно предварительно определить усилие, связанное с такой деформацией, выполнив измерения на образце с адгезией, близкой к нулю, и в дальнейшем эту силу вычитать из получаемых результатов.

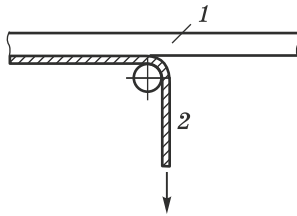


Рис. 15.19. Использование цилиндрического стержня при отслаивании покрытия: 1 — основа, 2 — осадок

Заметим, что работа отслаивания или отрыва даже и при учете затрат на деформацию значительно превышает работу образования двух возникающих при этом поверхностей, т. е. $2\sigma S$, где σ — удельная поверхностная энергия. Это связано с тем, что при разрушении адгезионной связи обычно затрагивается довольно толстый слой материалов основы и покрытия — порядка десятков атомных слоев и больше.

15.15. ПОРИСТОСТЬ

Пористость покрытий сильно влияет на ряд их функциональных свойств, особенно на коррозионную стойкость; поэтому она является одной из характеристик, которые необходимо жестко контролировать.

До определенной толщины покрытия не образуют сплошного слоя из-за многочисленных мелких пор. Это обусловлено самим характером их образования и разрастания: в первый период осаждения на инородную подложку образуются отдельные зародыши, которые постепенно разрастаются в островки, и лишь на более позднем этапе роста происходит срастание островков в сплошной слой. Поры образуются также в местах отделения пузырьков водорода от поверхности; в этом случае они образуют микроскопические каналы, проникающие до основы, что влияет на коррозионное поведение изделия с таким покрытием. Это относится прежде всего к осадкам металлов группы железа, но не только к ним.

Средняя толщина гальванопокрытий, при которой осадок приобретает сплошность, зависит от первоначального количества зародышей (на единице поверхности) и от характера их развития и срастания, от того, возникают ли новые зародыши (вторичная нуклеация) при росте первоначально возникших. На пористость влияют и процессы выделения водорода. Отсюда ясно, что наличие несплошности, т. е. открытых участков основы (что и называется пористостью), очень сильно связано с условиями осаждения, особенно в начальный период (как и адгезия).

Иногда удается получить сплошное покрытие уже при толщине 1 мкм, а в других случаях и покрытие толщиной 20 мкм

имеет значительную пористость. Обычно же средняя толщина, при которой пористость уменьшается до приемлемой величины, составляет примерно 10 мкм.

Методов контроля пористости коррозионно-стойких покрытий на корродирующих основах разработано довольно много. Основные из них: 1) выдержка в жидкой агрессивной среде; 2) выдержка в парах коррозионного агента; 3) наложение на образец фильтровальной бумаги, пропитанной раствором электролита (в том числе с пропусканием электрического тока); 4) нанесение коррозионного агента в виде пасты.

Перечисленные прямые методы сводятся к непосредственному подсчету количества пор на единицу поверхности покрытия. Наряду с этим существуют и косвенные методы оценки пористости, например по количеству металла основы, перешедшего в жидкую коррозионную среду за определенное время, или по плотности тока растворения основы в растворе кислоты при определенном потенциале. Рассмотрим указанные методы более подробно.

Методы выдержки в жидкой и газообразной агрессивных средах относятся к качественным и, вообще говоря, дают разные результаты в зависимости от состава среды. При этом агрессивная среда воздействует в первую очередь не на покрытие, а на материал подложки в порах. При этом количество выявленных пор регистрируется визуально при небольших оптических увеличениях. В случае газообразной среды обычно воспроизводится агрессивная промышленная атмосфера, содержащая пары серной и азотной кислот, галогеноводороды и сероводород. В жидких растворах в качестве агрессивной составляющей применяют сочетание этих же веществ, наряду с хлоридом натрия.

Воспроизводимость таких методов относительно невысока. Группы близко расположенных пор образуют одно пятно, а некоторые мелкие поры не выявляются. Для усовершенствования этого метода стальной образец с покрытием иногда подключают как анод, а в раствор добавляют гексацианоферрат калия (в качестве индикатора ионов железа и для аналитического контроля скорости коррозии). В местах пор, кроме того, при этом образуются цветные пятна.

Метод наложения фильтровальной бумаги заключается в том, что металл, находящийся под покрытием, в местах пор взаимодействует с электролитом, содержащим индикатор, образуя окрашенные вещества. Пропитанную таким раствором фильтровальную бумагу накладывают на полчаса на поверхность покрытия, а затем бумагу с цветными точками в местах пор промывают водой, просушивают (расправив на плоском стекле) и, пользуясь при необходимости лупой, подсчитывают число цветных пятен на единице поверхности.

Развитием данного метода является метод электрографический; поверх фильтровальной бумаги накладывают алюминиевую пластину, которую подключают в качестве катода, а изучаемый образец служит

анодом. Полученную ячейку сжимают и в течение минуты пропускают ток плотностью около $0,01 \text{ А/см}^2$. В качестве агрессивного реагента используют раствор хлорида натрия, индикатором служит гексацианоферрат калия. Различные составы раствора и соответствующие признаки пористости приведены в табл. 15.11.

Таблица 15.11

Типичные растворы для определения пористости

Осадок	Основа	Состав раствора, г/л	Длительность, мин	Цвет точек
Ni	Сталь	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10, NaCl 20	5	Синий
Ni	Cu, сплавы Cu	Тот же	10	Красно-бурый
Cu–Ni	Cu, Ni, сталь	<<	10	Красно-бурый: поры до Cu; синий: поры до стали; желтый: поры до Ni
Cr, Ni–Cr Cu–Ni–Cr	Сталь, Cu и ее сплавы, Ni	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10, NaCl 60, NH_4Cl 30	10	То же
Sn	Сталь	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10, NaCl 5	60	Синий
Cu	То же	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10, NaCl 5	20	То же

Пасты, в состав которых добавляют коррозионно-активное вещество и индикатор, готовят на основе диоксида титана (15 г на 10 мл раствора). Типичные составы растворов также указаны в табл. 15.12.

Все описанные методы являются сугубо относительными, т. е. их следует применять при сравнении различных образцов для выявления условий минимальной пористости.

В научно-исследовательской работе применяют также электрохимические методы определения доли поверхности основы, которая участвует в электрохимическом процессе. Эта доля равна отношению токов растворения до и после нанесения покрытия. Кроме того, можно использовать любой электрохимический процесс, который происходит только на поверхности основы, но не на покрытии.

Таблица 15.12

Типичные растворы для определения пористости методом паст

Основа	Раствор	Цвет точек
Сталь (все покрытия, кроме Zn и Cd)	1 г <i>o</i> -фенантролина в 100 мл 0,1 м HCl	Красный
Алюминий и его сплавы	Алюминон 2% р-р (2 части), H ₂ O ₂ 20% р-р (1 часть)	Розовый
Zn и его сплавы	0,5 г дифенилтиокарбазида в 100 мл этанола (1 часть), 0,5 м NaOH (2 части)	Розово-лиловый

15.16. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

Как натурным, так и ускоренным коррозионным испытаниям обычно подвергают не материал собственно покрытия, а систему основа–покрытие. Наиболее часто испытания проводят в атмосфере солевого тумана, получаемого распылением 3%- или 5%-го (иногда до 20%) раствора поваренной соли при температуре 25–35 °С. Возможно добавление к этому раствору уксусной кислоты до pH 3,2±0,1. Такая атмосфера моделирует промышленные или морские условия.

Коррозионную стойкость оценивают по измерениям массы образца или его физических свойств, по изменениям внешнего вида, а также по времени, через которое на поверхности возникают очаги коррозии.

Специальные методы разработаны для испытаний оксидных и фосфатных покрытий. Например, оксидные пленки на сталях испытывают погружением на 30 с в раствор 20 г/л сульфата меди. После промывки и высушивания на образце не должно быть красноватых пятен контактно выделенной меди, которые говорят о пористости. Подобный метод применяют и для цинковых покрытий.

Большая часть существующих методов коррозионных испытаний предназначена не для испытаний гальванических покрытий, а для корродирующих индивидуальных материалов, поэтому такие методы не всегда хорошо работают на системах с покрытиями, особенно учитывая различие в поведении катодных и анодных покрытий, полислоиных покрытий с разными свойствами слоев и т. д. Следует учитывать и тот факт, что потенциалы, обычно приводимые в таблицах и соответствующие ряду активностей металлов, относятся к идеализированным условиям. В реальных средах потенциалы могут сильно отличаться от этих значений. В табл. 15.13 для сравнения приведены стационарные потенциалы ряда металлов в обычной аэрированной воде при pH около 6, их же потенциалы в морской воде (pH~7,5) и стандартные потенциалы.

Таблица 15.13

Стационарные потенциалы (по стандартному водородному электроду) на некоторых металлах: а) в азириванной воде; б) в морской воде; в) стандартные потенциалы; температура 298 К

Металл	Zn	Cd	Pb	Sn	Fe	Ni	Ag	Au
а	−0,80	−0,57	−0,28	−0,18	−0,10	+0,12	+0,19	+0,30
б	−0,81	−0,52	−0,26	−0,19	−0,39	+0,05	+0,15	+0,24
в	−0,762	−0,402	−0,126	−0,136	−0,036	−0,238	+0,799	+1,500

15.17. ПАЯЕМОСТЬ

Существует несколько способов оценки способности гальванических покрытий к пайке. Наиболее простой из них состоит в нахождении площади растекания определенной небольшой массы припоя при помещении ее в виде расплавленной капли на изучаемую поверхность. Чем больше эта площадь, тем лучше паяемость данной поверхности этим припоем.

Очевидно, что площадь растекания тесно связана с краевым углом смачивания, а следовательно, и с величиной энергии смачивания. Чем выше эта энергия (т. е. выигрыш поверхностной энергии при растекании припоя), тем больше площадь растекания.

Если радиус достаточно маленькой сферической капли припоя равен r , то площадь растекания составляет примерно

$$S \approx 4r^2 \sigma_w (2\sigma - \sigma_w) \approx 4r^2 \sin^2 \alpha (1 - \cos \alpha)^{-2}, \quad (15.12)$$

где σ_w — удельная энергия смачивания в Дж/м², α — краевой угол смачивания.

Второй способ измерения паяемости заключается в прямом определении изменения поверхностной энергии при смачивании. Соответствующие приспособления основаны на контроле усилий при погружении изучаемой поверхности в расплавленный припой. Этот способ имеет то преимущество, что наряду с усилием позволяет зарегистрировать и время полного смачивания, что особенно важно при автоматических методах пайки. Это время (в течение которого усилие изменяется, достигая постоянной величины) составляет порядка нескольких секунд.

Изменение удельной поверхностной энергии при смачивании (энергия адгезии) составляет обычно 0,1–0,6 Дж/м². Если эта величина превышает 0,4 Дж/м², паяемость можно считать высокой, если ниже 0,2 Дж/м² — неудовлетворительной.

Хорошо паяются осадки олова и его сплавов, полученные из растворов без органических добавок, цинка (также из растворов без добавок), золота и его сплавов (за исключением сплавов с большим количеством серебра), палладия, сплавов никель–железо и никель–фосфор. Плохой

паяемостью отличаются осадки родия и многие покрытия, полученные в присутствии органических добавок.

15.18. КОНТРОЛЬ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ

Толщина покрытия является одним из важнейших его параметров как при лабораторных исследованиях, так и в промышленности. При этом существенна не только средняя толщина, но и ее локальные величины. Если в какой-то точке поверхности покрытие оказывается, скажем, вдвое тоньше средней величины, то именно здесь может начаться коррозионный процесс.

Хотя приближенная величина толщины покрытия обычно известна заранее и определяется плотностью тока, длительностью процесса и выходом по току, реальная локальная толщина может сильно отличаться от расчетной вследствие неравномерности распределения плотности тока.

Самым распространенным методом локального определения толщины является метод, основанный на растворении покрытий падающей на него струей (или каплями) раствора. Иногда вместо непрерывной струи на поверхность периодически наносят каплю стравливающего раствора. Точность этого метода составляет около 20% и сильно зависит от многих факторов, в том числе и от опытности оператора.

Состав раствора подбирают индивидуально для каждого металла так, чтобы скорость травления составляла 0,1–1 мкм/с. Струя подается непосредственно на наклонную поверхность покрытия из пипетки с внутренним диаметром выходного отверстия 1,5–2,0 мм с высоты 3–5 мм. Окончание процесса определяется визуально. При этом сначала находят длительность растворения τ_0 покрытия эталонной толщины h_0 , а неизвестную толщину покрытия h находят по длительности его растворения τ как

$$h = h_0 \tau / \tau_0. \quad (15.13)$$

Важно контролировать постоянство температуры раствора, так как скорость растворения возрастает примерно в 1,5 раза при повышении температуры на 10 °С. Примерная рецептура растворов для травления приведена в табл. 15.14.

Имеются и другие варианты этого метода: например, определяют не время растворения, а объем раствора из бюретки, затраченный на растворение покрытия.

Более точные результаты получаются при стравливании покрытия в подходящем растворителе. С образца, имеющего известную площадь поверхности, целиком стравливают покрытие и определяют массу последнего Δm либо путем взвешивания сухого образца до и после стравливания, либо путем аналитического определения металла в растворе после растворения покрытия. Единственным требованием при

Таблица 15.14

Примерная рецептура растворов для определения толщины покрытий методом травления

Осадок	Раствор	Основа	Признак окончания травления
Медь	FeCl ₃ 300 г/л CuSO ₄ 100 г/л	Сталь Никель Цинк	Розовое пятно Белое пятно Серое пятно
Никель	FeCl ₃ 300 г/л CuSO ₄ 100 г/л	Сталь Медь или ее сплав	Розовое пятно Розовое или желтое пятно
Цинк	NH ₄ NO ₃ 70 г/л CuSO ₄ 7 г/л HCl 1 м 70 мл/л	Сталь	Розовое пятно
Хром	HCl (конц.) 200 мл/л H ₂ SO ₄ (конц.) 100 мл/л FeCl ₃ 60 г/л, CuSO ₄ 30 г/л, этанол 100 мл/л	Никель Сталь	Белое пятно Розовое пятно
Серебро	KI 250 г/л, I ₂ 7,5 г/л	Никель, медь, сплавы	Появление основы

этом является точно известная площадь поверхности S и плотность осадка γ . Толщина определяется как

$$h = \Delta m / (S\gamma). \quad (15.14)$$

Возможно применение кулонометрического метода, при котором определяют количество электричества, истраченное на анодное растворение покрытия. Трудность этого метода заключается в обеспечении точности определения момента окончания травления: либо ток должен прекратиться, либо должен наблюдаться скачок потенциала. Кроме того, анодный выход по току должен или составлять 100% или быть известным и неизменным.

Металлографический метод довольно трудоемок и требует высокой квалификации исполнителя. Техника изготовления металлографических шлифов подробно описана в руководствах по металлографии и заключается в разрезании образца (перпендикулярно поверхности или под острым углом) с последующим шлифованием, полированием и химическим травлением поверхности среза для его изучения с помощью металлографического микроскопа. Этот метод более пригоден для исследовательских работ, так как наряду с определением толщины позволяет охарактеризовать структуру покрытия — наличие эпитаксии, характер роста зерен (столбчатый,

беспорядочный или слоистый), наличие пор и включений. Шлифы образцов достаточной толщины можно использовать для измерений микротвердости на разных расстояниях от основы, а также для исследований микрораспределения тока по шероховатой поверхности. В случае тонких покрытий металлографический метод менее пригоден.

В исследовательской практике применяют также метод определения высоты ступеньки, образованной после удаления небольшой части покрытия. Эту высоту можно определить либо оптическим методом (микроскопия, интерферометрия), либо с помощью механического профилометра. Еще один сходный метод разрушающего контроля толщины заключается в удалении части покрытия и основы шлифовальным кругом большого радиуса (рис. 15.20). В этом случае толщина покрытия определяется как

$$h = (R^2 - l^2/4)^{1/2} - (R^2 - L^2/4)^{1/2} \quad (15.15)$$

(обозначения указаны на рисунке).

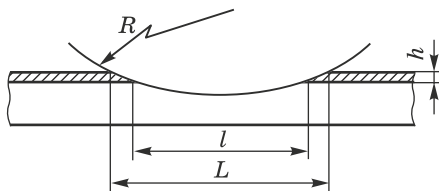


Рис. 15.20. Измерение толщины покрытия путем частичного сошлифовывания осадка

Существуют разнообразные конструкции неразрушающих толщиномеров разных типов, выпускаемых несколькими фирмами специально для контроля гальванопокрытий. Главным образом это магнитные (электромагнитные) толщиномеры и измерители, основанные на методе вихревых токов.

Измерения магнитным методом более всего пригодны для немагнитных покрытий на ферромагнитной основе и основаны на измерении силы отрыва (или тока намагничивания в момент отрыва) датчика от покрытия. В таких приборах применяются либо постоянные магниты, либо электромагнитные системы. Некоторые из таких приборов требуют калибровки и периодического контроля. Их показания зависят от таких факторов, как шероховатость и кривизна поверхности. При измерениях толщины магнитных покрытий необходимо учитывать возможную зависимость магнитных свойств

покрытия от условий осаждения. Как правило, точность магнитного метода составляет 5–10%, но иногда может быть много лучше (до 1%).

Приборы, действие которых основано на вихревых токах, пригодны в тех случаях, когда удельные электрические сопротивления основы и покрытия сильно различаются, как, например, для металлических покрытий на неметаллах или для непроводящих покрытий на цветных металлах.

Следует упомянуть ультразвуковые датчики (в основном для непроводящих подложек).

Приборы для рентгеновского (или радиационного) неразрушающего контроля толщины довольно удобны, но имеют строго определенные области толщин, при которых они эффективны. Это зависит от «толщины половинного поглощения» излучения, различной для разных металлов. Для тонких покрытий особенно удобны приборы, основанные на так называемом обратном рассеянии бета-излучения.

15.19. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ

Свойства электролитических сплавов отличаются как от свойств соответствующих металлургических сплавов, так и от свойств покрытий из составляющих их индивидуальных металлов. Введение легирующих примесей позволяет тонко регулировать физико-химические свойства осадков. Правда, не всегда такие изменения происходят в ожидаемом направлении: например, присутствие хрома в анодах приводит к резкому снижению прочности осадков сплава железо–никель в результате включения хрома в покрытия.

При растворении легирующего компонента в кристаллической решетке основного металла обычно наблюдается возрастание твердости, пропорциональное концентрации растворенного компонента и разнице в атомных объемах двух металлов. Повышена твердость у растворов в Rh и Rh в Co, W в Fe, Nb в Ni, In в Pd и многих других. Высокой твердостью обладает пересыщенный твердый раствор кадмия в меди, хотя сам по себе кадмий мягче меди.

К упрочнению приводит и непосредственное взаимодействие дислокаций в структуре матрицы с атомами растворенного металла, особенно с мелкими частицами размером 10–20 нм.

В результате того, что при одинаковом составе возможно различное фазовое строение сплавов, они могут характеризоваться и различными свойствами.

В целом роль легирующих компонентов связана как с изменением размеров зерен и субзерен, так и с включением посторонних атомов в зерна металла-растворителя.

Электрическое сопротивление сплавов всегда выше по сравнению с чистыми индивидуальными металлами. Например, покрытия из латуни имеют сопротивление в 2–5 раз выше по сравнению с медью; введение 5% бора в никель приводит к двукратному возрастанию удельного сопротивления ρ . Образование интерметаллического соединения иногда может сопровождаться увеличением проводимости. Например, при осаждении сплава золото–медь в случае соотношения компонентов, соответствующих интерметаллиду AuCu_3 , наблюдался минимум электрического сопротивления. В некоторых случаях влияние легирующего компонента в гальванопокрытиях оказывается много слабее по сравнению с металлургическими образцами. Так, введение кобальта в золото, сильно увеличивающее твердость, почти не влияет на ρ . Однако переходное сопротивление контактов может при сплавовобразовании и уменьшиться, так как оно зависит и от механических свойств покрытия.

При взаимодействии покрытий из сплавов с коррозионной средой обычно происходит селективное растворение одного из компонентов, в то время как другой компонент накапливается на поверхности, образуя обогащенную зону или собственную фазу. При селективном растворении сплава Fe-Cr поверхность обогащается хромом, который склонен к пассивации, в результате чего коррозионная устойчивость поверхности увеличивается. В случае сходного процесса обесцинкования латуни, однако, повышения стойкости не происходит.

Высокая коррозионная стойкость покрытий из сплавов чаще всего достигается в результате соосаждения компонентов, вызывающих либо пассивацию, либо просто торможение катодного или анодного процесса.

Крупнокристаллические осадки сплавов нередко остаются пористыми до сравнительно больших толщин, что снижает их защитные свойства. Поэтому важным является получение мелкокристаллических структур, для чего применяют поверхностно-активные добавки; с этой точки зрения оптимальным является формирование осадков, близких к аморфным.

Аморфные осадки сплавов, хотя термодинамически они должны быть менее коррозионно-стойкими (так как в силу неравновесности имеют более отрицательный потенциал), на деле могут иметь как повышенную, так и пониженную коррозионную стойкость по сравнению с кристаллическими фазами близкого состава, что связано с их большей однородностью, особенностями пассивации, меньшей пористостью и другими факторами

Некоторые примеры влияния образования сплавов на свойства покрытий даны в табл. 15.15–15.17.

Таблица 15.15
Свойства покрытий из золота и его сплавов

Легирующий компонент	Содержание легирующего металла в покрытии, %	Микро-твердость, МПа	Износостойкость (по отношению к золоту)	Удельное сопротивление, мкОм·см
—	—	1050	1	3,40
Никель	3	1900	5–7	22,0
	10	2200	7	40,0
	15	2500	10	
Кобальт	1	2850	10	4,0
	5	2920	15	14,0
	10	3000		115
	17	2990		115
Серебро	5	1400	4	9,0
	10	1650	9	8,0
	16	1840		12,0
	31	1850		12,5
Сурьма	2	2030	15	8,8
	5	2100		38
	10	2350		52
	15	2600		
Медь	10	1950	1,4	8,5
	20	2100	2,6	16

Таблица 15.16
Свойства покрытий из серебра и его сплавов

Легирующий компонент	Содержание легирующего металла в покрытии, %	Микро-твердость, МПа	Износостойкость (по отношению к серебру)	Удельное сопротивление, мкОм·см
—	—	900	1	1,60
Органический блескообразователь	—	2400	4	2,00
Сурьма	0,5	1200	4	2,50
Палладий	1,0	1250	2	4,70
	4,0	1570	4	
Никель	1,5	1200	5	1,90
	3,5	1300	20	2,00
Кобальт	1,0	1050	3	2,50
	7,3	1250	23	3,50
Висмут	1,5	1900	4	1,65
Свинец	4,0	1900	—	—
Олово	10	1860	—	—
Медь	20	2400	—	—
Таллий	12	1800	—	—

Таблица 15.17

Свойства покрытий из палладия и его сплавов

Легирующий компонент	Содержание легирующего металла в покрытии, %	Микротвердость, МПа	Износостойкость (по отношению к палладию)
—	—	2200	1
Олово	25	3000	0,6
Висмут	20	2200	0,6
Никель	25	3200	14
Кобальт	25	3200	25

15.20. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

В литературе имеется большое количество данных о самых разнообразных характеристиках электролитических осадков, включая их коррозионное поведение, каталитические свойства, внутреннее трение, оптические свойства поверхности и т. д. Большая часть этих характеристик непосредственно связана со структурой и составом осадков, но связь эта, как правило, сложна, и такие свойства редко изучают в работах неприменного направления, хотя, например, данные о пористости в тонких слоях и об адгезии дают важную информацию о начальных стадиях кристаллизации. Накопление опытных данных о таких свойствах, как внутреннее трение, тепловые потери в волноводах СВЧ, коэрцитивная сила и др., вероятно, позволит в дальнейшем уточнить представления о процессах электроосаждения. С другой стороны, очевидно, что особенности субструктуры оказывают влияние на различные характеристики, важные для технических приложений. В связи с этим в литературе обсуждается вопрос о возможности создания расчетных методов или алгоритмов нахождения электрохимических условий, обеспечивающих получение материалов с требуемым набором характеристик. Действительно, существование количественной связи между, с одной стороны, плотностью дислокаций, с другой стороны — пределом прочности, либо зависимости между концентрацией примесей и удельным электрическим сопротивлением, допускает такую постановку вопроса.

Однако современный уровень и объем информации в этой области позволяет проводить лишь отдельные качественные прогнозы и определять направления, в которых можно вести эмпирический поиск. Основная причина этого состоит в многочисленности действующих факторов в сочетании с неоднозначностью их роли и отсутствием линейности. Проще говоря, если два фактора по отдельности, скажем, приводят к улучшению пластичности материала, то при совместном их действии это влияние не суммируется, а может, наоборот, взаимно уничтожиться (либо усилиться многократно).

Тем не менее отдельные прогнозы вполне возможны. Например, высказывалось мнение, что каталитическую активность сплава можно повысить по сравнению с индивидуальным металлом, соосаждая компонент, находящийся на другой ветви вулканообразной зависимости скорости процесса выделения на нем водорода от энергии связи металл–водород. Пример из другой области: при получении высокопрочных осадков решающим фактором является управление дислокационной структурой металла. Известно, что осадки с наибольшей прочностью обладают высокой плотностью дислокаций при относительно низком содержании дефектов упаковки, а также точечных дефектов, которые могут приводить к возникновению напряжений растяжения, образованию микропустот и микротрещин. Кроме того, для стабилизации дислокационной структуры желательно присутствие небольшого количества примесей (но их сегрегация по границам зерен нежелательна). По этой причине лучшим способом упрочнения может стать осаждение сильно разбавленных сплавов. Известны также примеры успешных прогнозов при разработке поверхностно-активных добавок к растворам (с привлечением данных об ионизационных потенциалах) и при нахождении оптимальных условий нестационарного электролиза. Работа в этих направлениях еще впереди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Seeger A. *Canadian J. of Phys.* **34**, 1219 (1956).
2. Abeles F. *Compt. Rendus* **237**, p. 796 (1953).
3. *Magnetic Properties of Metals*. H. P. J. Wijn (Ed.). — Springer, 1991.
4. Тихонов К. И. *Электрохимия* **7**, 1349 (1971).
5. Hall E. *Proc. Phys. Soc.*, **B64**, 747 (1951).
6. Petch N. *Iron Steel Inst.* **173**, 25 (1953).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Предисловие к русскому изданию	7
Глава 1. Введение в электроосаждение. Важнейшие термины и представления	9
1.1. Электроосаждение металлов	9
1.2. Примеры электрокристаллизации	10
1.3. Электродные процессы. Закон Фарадея	11
1.4. Плотность тока	12
1.5. Электроды и электродный потенциал	14
1.6. Равновесный потенциал и перенапряжение	17
1.7. Смешанный потенциал	19
1.8. Зависимости плотности тока от потенциала (вольтамперограммы, или поляризационные кривые)	19
1.9. Выход по току	22
1.10. Стадии электродных процессов. Быстрые и медленные стадии	24
1.11. Электролиты для осаждения металлов	26
1.12. Влияние параметров осаждения на ход процесса выделения металла	28
1.13. Электрическая проводимость растворов	30
1.14. Состав, структура и свойства осадков	32
1.15. Распределение тока и металла	36
1.16. Анодные процессы	37
Литература	38
Глава 2. Структура границы металл–раствор	39
2.1. Введение. Пространственное разделение электрических зарядов	39
2.2. Плотная часть двойного слоя (слой Гельмгольца)	42
2.3. Диффузный слой (слой Гуи–Чапмена)	44
2.4. Адсорбция на электродах	49
2.5. Специфическая адсорбция	56
2.6. Адсорбция незаряженных органических молекул	59
2.7. Двойной слой на поликристаллической поверхности	61
2.8. Некоторые расчеты параметров двойного слоя	63
Литература	66
Глава 3. Электрохимическая термодинамика и электрохимическая кинетика	67
3.1. Электрохимический потенциал	67
3.2. Равновесие на границе раздела металл–электролит	68

3.3. Электродный потенциал. Уравнение Нернста	68
3.4. Измерения электродного потенциала	70
3.5. Теория переноса заряда	72
3.6. Плотность тока обмена. Перенапряжение. Поляризационные кривые	76
3.7. Многостадийные электрохимические процессы	81
3.8. Химические стадии	84
3.9. Кинетика разряда ионов в присутствии поверхностно-активных веществ	86
3.10. Особенности разряда комплексов	88
Литература	91
Глава 4. Влияние диффузии на скорость электрохимических процессов	92
4.1. Перенос ионов и ток	92
4.2. Диффузия	95
4.3. Предельный ток	97
4.4. Диффузионное перенапряжение	99
4.5. Смешанная кинетика	101
4.6. Влияние электрического поля на предельный ток	103
4.7. Роль диффузии в разряде комплексных частиц	106
4.8. Диффузионный слой на вращающемся дисковом электроде	107
Литература	112
Глава 5. Термодинамика и кинетика нуклеации	113
5.1. Введение	113
5.2. Гомогенная нуклеация	114
5.3. Гетерогенная нуклеация	116
5.4. Механизмы нуклеации	119
5.5. Особенности электрокристаллизации	120
5.6. Функция распределения зародышей по размерам	122
5.7. Кинетика стационарной нуклеации	123
5.8. Нестационарная нуклеация	127
5.9. Экспериментальные методы	129
5.10. Кинетика массовой кристаллизации	130
5.11. Рост индивидуального полусферического кластера при смешанной кинетике	133
5.12. Нуклеация и рост с перекрытием	135
Литература	140
Глава 6. Морфология растущей поверхности металла	141
6.1. Ступени и изломы	141
6.2. Адаптомы и ад-ионы	143
6.3. Нормальный рост и слоевой рост	144
6.4. Скорость нормального роста	145
6.5. Скорость перемещения ступени при слоевом росте	146
6.6. Распределение скорости нуклеации между ступенями роста	149
6.7. Влияние адсорбции на скорость кристаллизации	151
6.8. Омическое падение напряжения у растущей ступени	152
6.9. Размер зерен осадка как функция перенапряжения	153
6.10. Морфология поверхности компактных электролитических осадков	155

6.11. Кристаллическая (нерегулярная) шероховатость	160
Литература	161
Глава 7. Распределение потенциала в объеме электролита и распределение тока по поверхности электрода	162
7.1. Постановка задачи	162
7.2. Первичное, вторичное и предельное распределение поля. Поле поляризации	163
7.3. Основные принципы расчета электрических полей в электролизерах	169
7.4. Типичные примеры первичного и вторичного распределения тока	171
7.5. Рассеивающая способность электролитов и поляризуемость электродов. Стандартное определение рассеивающей способности	179
7.6. Рассеивающая способность и катодная поляризация. Методы улучшения рассеивающей способности	183
7.7. Распределение тока на микроструктурированных и наноструктурированных электродах: осаждение через маску ...	186
Литература	189
Глава 8. Распределение тока по шероховатой поверхности	190
8.1. Введение	190
8.2. Коэффициент распределения тока и основная задача теории микрораспределения	192
8.3. Геометрическое выравнивание	193
8.4. Эволюция микропрофиля в результате неравномерного первичного распределения тока	195
8.5. Изменение шероховатости поверхности при вторичном и третичном микрораспределении тока	199
8.6. Истинное выравнивание	202
8.7. Устойчивость фронта роста при электрокристаллизации ...	206
8.8. Блестящие гальванопокрытия	209
Литература	210
Глава 9. Нестационарные процессы электроосаждения и электрохимические методы	211
9.1. Нестационарная диффузия	211
9.2. Включение–выключение тока или перенапряжения	213
9.3. Наложение синусоидального тока	216
9.4. Стационарный и пульсирующий диффузионные слои	218
9.5. Прямоугольные импульсы	219
9.6. Роль паузы тока или анодного периода	222
9.7. Распределение тока, выход по току и включение примесей при нестационарных процессах	222
9.8. Линейная развертка тока и потенциала; оптимальная скорость съемки поляризационных кривых	225
Литература	227
Глава 10. Электроосаждение сплавов	228
10.1. Введение	228
10.2. Области применения электроосажденных сплавов	228

10.3. Парциальные поляризационные кривые для компонентов сплава	229
10.4. Условия сплавообразования	233
10.5. Типы структуры электролитически осажденных сплавов ...	237
10.6. Фазовые диаграммы сплавов	241
10.7. Сплавы типа механической смеси (эвтектического типа) ...	243
10.8. Сплавы типа твердых растворов	245
10.9. Интерметаллические соединения и аморфные сплавы	248
10.10. Равновесные и стационарные потенциалы сплавов	249
10.11. Учет энергии сплавообразования при вычислениях потенциала осаждения сплава	251
10.12. Нуклеация и рост металлических кластеров на инородной подложке при электроосаждении сплавов типа механической смеси	254
10.13. Влияние различных факторов на состав сплава	255
10.14. Электроосаждение мультислойных и поверхностных сплавов	257
Литература	261
Глава 11. Соосаждение примесей	262
11.1. Источники примесей в осадках	262
11.2. Предпосылки теоретического анализа кинетики соосаждения	263
11.3. Адсорбционный контроль соосаждения	271
11.4. Зависимость концентрации примесей в осадке от условий электроосаждения	273
11.5. Факторы, усложняющие кинетику соосаждения	275
11.6. Химическое состояние соосажденной примеси	276
11.7. Включение ингибитора в осадок и ингибирование электроосаждения	277
11.8. Наводороживание осадков	277
11.9. Наводороживание основы: различные механизмы	279
11.10. Водородопроницаемость мембран	281
11.11. Заключение	282
Литература	283
Глава 12. Технология осаждения металлов и сплавов: выбор материалов и электролитов, подготовка поверхности	284
12.1. Выбор материалов	284
12.2. Толщина покрытий	289
12.3. Выбор типа электролита	289
12.4. Химическое и электрохимическое обезжиривание	290
12.5. Травление	292
12.6. Дополнительная подготовка поверхности	294
Литература	295
Глава 13. Технология осаждения металлов и сплавов: электролиты и процессы	296
13.1. Осаждение меди и ее сплавов	296
13.2. Серебро и его сплавы с сурьмой, медью и палладием	307
13.3. Электроосаждение золота и его сплавов	313
13.4. Электроосаждение цинка и его сплавов	319
13.5. Электроосаждение никеля и его сплавов	328

13.6. Электроосаждение хрома	336
13.7. Железо и его сплавы	343
13.8. Легкоплавкие металлы: Bi, Cd, In, Pb, Sb, Sn. Сплав Sn–Pb	347
13.9. Платиновые металлы: Pd, Pt, Rh	356
13.10. Нарушения процессов электроосаждения и возможные при- чины низкого качества покрытий	360
Литература	363
Глава 14. Структура и микроструктура электроосажденных металлов и сплавов	364
14.1. Формирование поликристаллического металла	364
14.2. Границы зерен	366
14.3. Дефекты упаковки и двойниковые границы	370
14.4. Дислокации и дисклинации	373
14.5. Точечные дефекты	375
14.6. Послеэлектролизная релаксация структуры	376
14.7. Техника структурных исследований	380
Литература	383
Глава 15. Физические свойства электроосажденных металлов и спла- вов. Контроль качества и методы испытаний	384
15.1. Введение	384
15.2. Удельное электрическое сопротивление	385
15.3. Измерения удельного электрического сопротивления	388
15.4. Термоэлектродвижущая сила и переходное сопротивление контактов	392
15.5. Магнитные свойства	397
15.6. Пластичность	399
15.7. Предел прочности	400
15.8. Методы измерения прочности и пластичности	403
15.9. Микротвердость	405
15.10. Внутренние напряжения (ВН)	409
15.11. Методы измерения внутренних напряжений	412
15.12. Сцепляемость осадков с основой (адгезия)	414
15.13. Методы обеспечения адгезии	415
15.14. Методы измерения адгезии	417
15.15. Пористость	421
15.16. Коррозионная стойкость	424
15.17. Паяемость	425
15.18. Контроль толщины покрытий	426
15.19. Особенности свойств электролитически осажденных сплавов	429
15.20. Прогнозирование свойств гальванопокрытий	432
Литература	433

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Гамбург Юлий Давидович
Зангари Джованни

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Ведущий редактор *И. Я. Ицхоки*
Художественное оформление: *И. Е. Марев*
Художественный редактор *Н. А. Новак*
Технический редактор *Е. В. Денюкова*
Корректор *О. И. Белова*

Оригинал-макет подготовлен *Е. Г. Ивлевой* в пакете \LaTeX 2_ε

Подписано к использованию 19.03.15. Формат 145×225 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

В книге представлен обзор основных сведений по электроосаждению металлов и сплавов за последние несколько десятилетий. Подводится итог развития гальванотехники (как науки, так и технологии) к настоящему моменту, включая теоретические и прикладные аспекты данной области электрохимии. По широте охвата информации «Теория и практика электроосаждения металлов» Ю. Д. Гамбурга и Дж. Зангари не имеет аналогов. По данным *Springer*, оригинал книги, вышедший на английском языке, входит в число наиболее часто покупаемых или скачиваемых произведений издательства.



Юлий Давидович Гамбург

Ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, профессор РХТУ им. Д. И. Менделеева, автор более 170 публикаций и ряда изобретений в области электрохимии и гальванопокрытий.



Джованни Зангари

Профессор Университета штата Вирджиния (факультет наук о материалах), автор многочисленных публикаций в области металлических, полупроводниковых и диэлектрических покрытий и материалов, а также синтеза наноструктур.