ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ МЕДИ В ПОЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

98

В.В.Война, А.М.Колодинский, А.Ф.Сенько

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 230023 г.Гродно, ул. Э.Ожешко, 22. Тел.: +375-152-721508, факс: +375-152-448461.

Методами оптической и атомно силовой, микроскопии изучены начальные стадии нуклеации меди при электрокристальзации в поле рентгеновского излучения на индифферентных подложках. Показано, что влияние рентгеновского излучения различных длин волн на начальные стадии электроосаждения меди неоднозначно и зависит от частоты излучения,

І. Введение

Возникновение отдельных зародышей на катоде является первой и наиболее ответственной стадией формирования гальванических покрытий. Особенности протекания этой стадии, а также роста образовавшихся зародышей и их срастания в сплошное покрытие в значительной степени определяют структуру и свойства катодных осадков. В настоящее время все большее внимание уделяется изучению влияния внешних факторов, таких, как электрическое и магнитное поля, ультразвук, рентгеновское и у-излучение, на процессы кристаллизации. Именно при зарождении и формировании кристалла ионизирующее излучение может оказать наиболее существенные изменения в структуре электролитических покрытий.

Исследование зависимости числа кристаллов, возникших в процессах электроосаждения металлов, от условий электролиза непосредственно связаны с разработкой теоретической и прикладной проблемы целенаправленного управления структурой и свойствами электролитических покрытий. Условия, в которых наиболее определенно можно различать и количественно анализировать процессы зарождения кристаллов при электрокристаллизации, отвечают электролизу на чужеродных электродах. Тогда интерпретация числа кристаллов возможна при строго определенных условиях электроосаждения.

Экспериментальная часть

Исследование влияния рентгеновского излучения на начальные стадии электрокристаллизации меди осуществляли по следующей методике. Так как использовать рентгеновское излучение, электрокристаллизацию проводили внутри небольшого объема. Помимо этого, необходимо было добиться идентичности условий получения зародышей для контрольного образца и образца в поле рентгеновского излучения. Для этого была разработана и изготовлена специальная термостатируемая электрохимическая ячейка, в окошко которой вводилось излучение рентгеновской трубки. Медь осаждалась из сернокислого электролита меднения, широко используемого в производстве: медь сернокислая (гидрат) - 225 г/л, серная кислота 60 г/л, температура 20±0,1 °C, плотность тока 1 А/дм². Электролиз проводился в гальваностатическом режиме. Во всех экспериментах прошедшее через электролит количество электричества было одинаковым (q=5*10⁻⁵ Кл). Катоды сначала подвергались механической обработке, а затем химической, после чего промывались в проточной и дистиллированной воде и высушивались в сушильном шкафу. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась установка УРС-1.0 с рентгеновскими трубками 0,8 БСВ2-Си, 0,8 БСВ2-Мо, 0,8 БСВ2-W.

Облучение электролита и катода проводилось при 55 кВ на рентгеновской трубке и токе 10 мА. Использовалось нефильтрованное рентгеновское излучение. Во всех экспериментах коротковолновые границы спектра белого излучения были одинаковыми.

Изучение распределения зародышей меди на индифферентных подложках из нержавеющей стали проводилось с помощью металлографического оптического микроскопа EPIGNOST-2 (x500). Для определения размеров зародышей использовался атомно-силовой микроскоп НАНОТОП-201. В основе атомно-силовой микроскопии лежит измерение силы, действующей на острие иглы с радиусом кривизны острия порядка 10 нм, при сканировании образца в горизонтальной плоскости. Это дает возможность измерять отклонение консоли, на которой закреплена игла, под действием сил взаимодействия между иглой и поверхностью. Регистрация зародышей на поверхностях подпожек проводилась фотографированием и визуально на металлографическом и сканированием в плоскости ХОҮ на атомно-силовом микроскопах.

III. Результаты и их обсуждение

Оптические исследования показали, что на поверхности катода, находившегося под излучением, образуется значительно большее число зародышей, чем на контрольном. Зародыши можно условно разделить на два типа - крупные и мелкие. Статистические расчеты поверхностной плотности Он зародышей на контрольных образцах и оо – образцах, полученных в поле рентгеновского излучения различных частот, показали. что отношение σ₀/σ_н для мелких и крупных зародышей соответственно равны: Си-излучение -21,7 и 0,9; Мо-излучение - 14,7 и 1,1; W-излучение - 5,75 и 0,5.

На рис. 1(а, б) и 2 (а, б) представлены двумерные и трехмерные АСМ-изображения зародышей. образовавшихся на катоде под излучением и на контрольном соответственно. Исследования, проведенные с помощью атомно-силовой микроскопии, позволили определи

и мелких зародышей. Тик 🖀

This document has b

3-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 6-8 октября 1 🎢 3-d International Conference «Interaction of Radiation with Solids», October 6-8, 1999,





Рис 1 (а, б). АСМ-изображения зародышей, образовавшихся на поверхности необлучаемого катода.

раметры отличаются между собой как мелких, так и крупных зародышей, была проведена статистическая обработка результатов измерений. Средний диаметр мелких зародышей контрольного образца составляет 4,1 мкм, облученного - 2,6 мкм. Средний диаметр крупного зародыша, образовавшегося на контрольном катоде, равен 11,3 мкм, облученного -5,8 мкм.

Из приведенных результатов видно, что число мелких зародышей на контрольных образцах значительно меньше, чем на поверхности образцов, полученных под действием излучения. Это различие существует также и между числом зародышей, полученных в поле рентгеновского излучения различных длин волн. Хотя действие излучения приводит в любом случае к увеличению поверхностной плотности мелких зародышей на поверхности катода, но результат этого воздействия зависит от длины волны рентгеновского излучения. Таким образом, рентгеновское излучение различных частот неоднозначно влияет на процесс зародышеобразования меди на индифферентных подложках. Наибольшее число мелких зародышей меди образуется при облучении элек-

Рис2 (а, б). АСМ-изображения зародышей, образовавшихсяна поверхности облучаемого катода.

б

Зародышеобразование при электрокристаллизации происходит на активных центрах кристаллизации [1]. Такими центрами могут быть ступени на вицинальных гранях, выходы дислокаций, межзеренные и межфазные границы, а также макроскопические несовершенства поверхности и т.д. [2]. Природа активных центров на различных индифферентных подложках, используемых для осаждения различных металлов, различна. Но энергетически центры кристаллизации могут быть представлены в виде некоторого двумерного потенциального рельефа [3]. Активные центры между собой различаются по дальнодействию, адсорбционной и энергетической активности. С ростом перенапряжения катода увеличивается число активных центров, участвующих в процессе электрокристаллизации [4]. Однако вокруг каждого из зародышей образуются так называемые зоны «исключения зарождения» [5], в которых появление нового зародыша при данных условиях не-

возможно. Если бы взаим или This document has been друг на друга отсутствовал 🗖 👫 насыщении ими поверхнос тры, «открытые» при данно 🥢 🛄 шиш.iceni.com/unlock.htm

edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use

To remove this notice, visit:

Поскольку около каждого зародыша существует зона «исключения зарождения», то новый зародыш сможет возникнуть на расстоянии г от уже существующего только в том случае, если радиус зоны «исключения зарождения» у последнего меньше г.

Одна из причин образования зон «исключения зарождения» - омические потери напряжения на зародышах вследствие концентрирования на них линий тока. Другой причиной возникновения зон является распространяющееся от зародышей концентрационное обеднение разряжающимися ионами. Радиус зон, вызванных таким обеднением, отождествляется с расстоянием от зародыша до границы распространяющегося от него диффузионного фронта и увеличивается пропорционально корню квадратному от времени жизни зародыша [5]. В действительности же образование новых зародышей становится невозможным не вообще внутри диффузионной зоны, а только в ее околозародышевой области, где поверхностная концентрация разряжающихся ионов становится меньше определенного предела [6]. В тоже время радиус зон «исключения зарождения» существенно зависит от размера зародыша.

В первом приближении каждую околозародышевую область можно подразделить на прилегающую к зародышу так называемую зону «исключения зарождения», где образование центров кристаллизации полностью исключено, и окружающую ее «зону влияния», в которой действие центрального зародыша на вероятность возникновения новых центров еще ощутимо [7]. Из-за омических потерь напряжения на зародыше зона «исключения зарождения» возникает одновременно с зародышем и при дальнейшем его росте может увеличиваться в размерах вследствие разрастающегося вокруг него диффузионного фронта обеднения по участвующим в электродной реакции компонентам раствора. Одновременно распространяющийся от зародыша диффузионный фронт ответственен и за образование «зоны влияния», однако здесь его действие не столь однозначно, как в зоне «исключения зарождения».

В частности, в зоне влияния могут возникнуть ситуации, стимулирующие возникновение новых зародышей. Стимулирование может иметь место не только при наличии значительного градиента поверхностных концентраций разряжающихся ионов, но также из-за других приэлектродных концентрационных изменений, вызванных действием рентгеновского излучения, содействующих увеличению скорости зародышеобразования.

В свою очередь, активные центры на подложие не гомогенны и имеют различную активность, поэтому в процессе зародышеобразования они требуют разного перенапряжения электрокристаллизации. Чем выше активность, тем меньше критическое перенапряжение для данного центра и тем больше возможность образования на нем зародыша новой фазы. Зародыши будут формироваться на тех центрах, критическое перенапряжение на которых ниже или равное приложенному к электролитической ячейке снаружи. Повидимому, рентгеновское излучение, действуя на электролит, зародыш и подложку, приводит к изменению условий образования зон «исключения зарождения» и окружающих их «зон влияния», тем самым уменьшая их радиус, что открывает недоступные для кристаллизации активные центры, что повышает вероятность образования новых зародышей. Таким образом, рентгеновское излучение способствует повышению активности центров кристаллизации, что вызывает увеличение числа мелких зародышей на поверхности облучаемого катода по сравнению с контрольным.

Заключение

Рентгеновское излучение оказывает влияние на начальные стадии электрокристаллизации меди. Под действием излучения на индифферентном катоде образуется большее число мелких зародышей по сравнению с контрольными образцами. Рентгеновское излучение различных частот оказывает неоднозначное влияние на процессы зарождения при электрокристаллизации меди. Наибольший эффект наблюдается при использовании излучения, генерируемого рентгеновской трубкой с медным анодом.

Список литературы

Born H., e. a. - Electrochim. Acta.-1983.-V.228.-P.985. 1. Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. // 2.

Электрохимия.-1997.-Т.33, №3.-С.313. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электро-3

литических покрытий.-М.: Металлургия, 1989.-136 с. 4.

- Мамонтов Е.А., Курбатова Л.А., Воленко А.П. // Электрохимия.-1987.-Т.23, №2.-С.187,
- 5 Коварский Н.Я., Аржанова Т.А., Матохин А.В., Юдин В.В. // Электрохимия.-1986.-Т.22, №1.-С.51.
- Коварский Н.Я. // Электрохимия.-1990.-Т.26, №1.-6 C 113

Коварский Н.Я., Авроменко В.А., Войт А.В., Гам-7. бург Ю.Д., Пономаренко С.А., Аржанова Т.А. // Электрохимия.-1990.-Т.26, №5.-С.521

ORIGIN OF COOPER CRYSTALS UNDER X-RAY EMISSION DURING ELECTROCRYSTALLIZATION

V.V.Voyna, A.M.Kolodinskii, A.F.Senko

Yanka Kupala State University of Grodno. 22, Ozheshko Street, Grodno, 230023 Been s fax: +375-152-448461



The first stages of a Cooper nucleation under X-ray emission during electrocrystallization 2 in To remove this notice, visit: mission stainless steel have been studied by methods of optical and AFM-spectroscopy. A distribution 2 in www.icen.com/unlock.htm ine reference and emitted cathodes was investigated and the germs' sizes were determined. The germs were separated into two