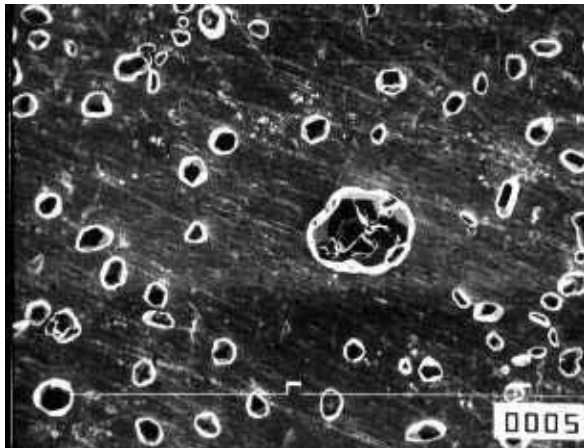


Uticaj gustine izmene za procese taloženja na nastajanje tankog površinskog sloja metala na nesrodnoj podlozi

Galvanska tehnika može da se definiše kao skup postupaka kojima se površina metala, ređe nemetala, transformiše tako da se osobine površine, od onih koje odgovaraju početnom materijalu promene u osobine istaloženog metala. Ovo može da se postigne samo ako je naneta galvanska prevlaka homogena i neporozna i ako dobro prijanja za osnovu. Da li će galvanska prevlaka odgovarati postavljenim zahtevima zavisi od mnogo faktora, od kojih je jedan gustina sruje izmene za proces taloženja, koja u velikoj meri određuje osobine galvanske prevlake, pre svega kroz nastajanje tankog površinskog sloja metala, o čemu će biti govora u ovom radu.

1. ZABRANJENE ZONE NUKLEACIJE

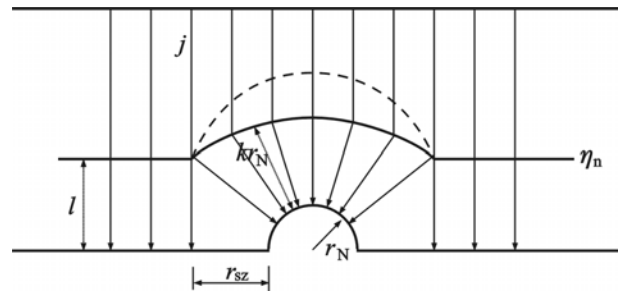
Elektrohemijsko taloženje metala započinje taloženjem izdvojenih nukleusa, čijim daljim rastom dolazi do formiranja kompaktnog ili disperznog taloga. Za svrhe galvanske tehnike od interesa je nastajanje kompaktnog taloga. Kada nukleus nastane, u njegovoj okolini dolazi do lokalne deformacije energetskeg polja, koja se manifestuje sprečavanjem nastajanja novih nukleusa, kao što je prikazano na slici 1 na primeru taloženja srebra.



Slika 1 - Formirana zona zabranjene nukleacije pri taloženju srebra na nesrodnoj podlozi

Ovo se objašnjava na sledeći način. Na slici 2 je shematski prikazana raspodela struje u okolini formiranog nukleusa na nesrodnoj, inertnoj, osnovi.

Adresa autora: ¹Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegejeva 4, Beograd, 11001 Srbija i Crna Gora



Slika 2 - Raspodela struje u okolini formiranog nukleusa na nesrodnoj osnovi.

Poznato je da je potrebna izvesna kritična prenapetost, η_n da bi došlo do nukleacije na nesrodnoj podlozi. Ova prenapetost se definiše kao:

$$\eta_n = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{cr,a}}{C_{0,a}} \right) \quad (1)$$

gde je $C_{cr,a}$ kritična koncentracija adatoms na inertnoj osnovi potrebna da dođe do nukleacije, a $C_{0,a}$ je ravnotežna koncentracija adatoms na površini srodne podloge. Sa druge strane važi:

$$\eta_n = \eta_{cr} + \eta_d \quad (2)$$

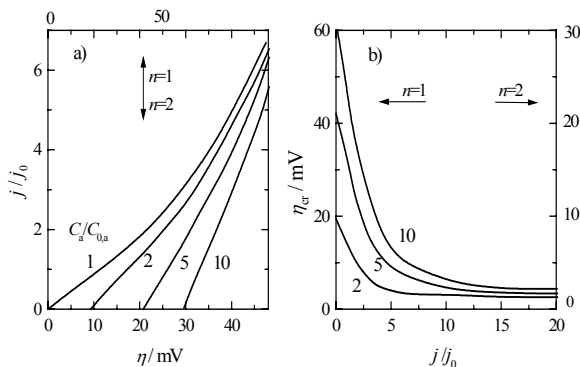
gde je η_{cr} prenapetost kristalizacije i η_d prenapetost potrebna da se joni razelektrišu. Ako je prenapetost potrebna da se joni razelektrišu podjednaka i na srodnoj i na nesrodnoj podlozi, ostaje da se prodiskutuje prenapetost kristalizacije, η_{cr} .

Jednačina polarizacione krive modifikovane za procese kristalizacije data je izrazom

$$j = j_0 \left[\frac{C_a}{C_{0,a}} \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{(\alpha - 1) n F \eta}{RT} \right] \quad (3)$$

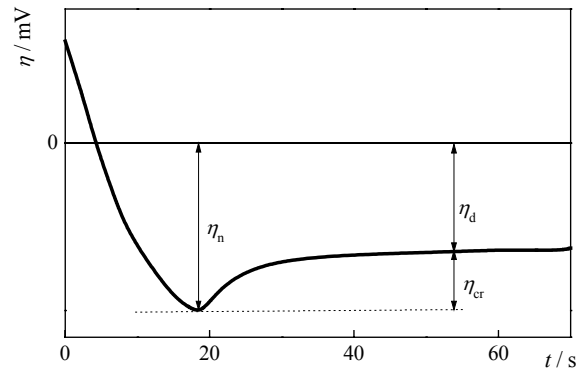
gde je j ukupna struja, j_0 gustina struje izmene za proces taloženja metala na srodnoj podlozi, C_a je aktuelna koncentracija adatomska na nesrodnoj podlozi, a α je koeficijent simetrije aktivacione barijere.

Za $j/j_0=0$ jednačina 3 prelazi u oblik jednačine 1, a jednačina 3 važi od momenta nastanka nove faze i može da se upotrebi za određivanje prenapetosti η_n , pri kojoj dolazi do nukleacije. Za ovu se svrhu mora zantiti presičenost, $C_a/C_{0,a}$. Naravno, kada je granična vrednost presičenosti 1 tada jednačina 3 dobija oblik klasične Butler-Folmerove jednačine. Razlika u presičenosti između krive za datu prenapetost (nukleacija na inertnoj podlozi) i one za presičenost 1 (taloženje na srodnoj podlozi) daje prenapetost kristalizacije, η_{cr} . Za $\alpha=0,5$, $t=25^\circ\text{C}$, $n=1$ i 2 može se izračunati korišćenjem jednačine 3 prenapetost kristalizacije u zavisnosti od odnosa j/j_0 za $C_a/C_{0,a} = 1, 2, 5$ i 10 što je prikazano na slici 3a, a iz koje je izračunata η_{cr} u zavisnosti od j/j_0 slika 3b.



Slika 3 - a) Zavisnost odnosa j/j_0 na ukupnu prenapetost za različite odnose $C_a/C_{0,a}$ (označene na linijama). b) Zavisnost kristalizacione prenapetosti od odnosa j/j_0 za različite odnose $C_a/C_{0,a}$ (označene na linijama)

Sa slike 3b se vidi da prenapetost kristalizacije opada kada se povećava odnos j/j_0 i može da se registruje samo kod procesa okarakterisanih veoma visokim vrednostima gustine struje izmene. Na slici 4 je prikazana zavisnost prenapetosti od vremena kod galvanostatskog taloženja metala (kadmijuma) sa velikom gustinom struje izmene i međusobne odnose η_n , η_d i η_{cr} , pri čemu 0 odgovara ravnotežnom potencijalu metala.



Slika 4 - Zavisnost prenapetosti od vremena pri galvanostatskom taloženju metala sa velikom gustinom struje izmene na nesrodnoj podlozi

η_{cr} može da se registruje kod kadmijuma ($j_0 \sim 1 \text{ mA cm}^{-2}$) i metala sa velikom gustinom struje izmene, kao na primer kod srebra, dok kod taloženja bakra ($j_0 \sim 0,3 \text{ mA cm}^{-2}$) ne može da se primeti, odnosno može da se zanemari. Ako je rastojanje od ravnog dela površine elektrode do ekvipotencijalne površine koja odgovara prenapetosti nukleacije (η_n) l tada se to rastojanje oko nukleusa menja na kr_N gde je r_N poluprečnik nukleusa i k konstanta. Prema tome, kao što se vidi sa slike 2, u ovoj oblasti se strujne linije zakrivljuju prema nukleusu, povećavajući brzinu taloženja na njemu, dok se u njegovoj okolini nova nukleacija ne odigrava. Pad napona između tačke od koje deformacija počinje i površine nukleusa sastoji se od pada napona između ovih tačaka i prenapetosti taloženja na površini nukleusa. U momentu kada postane:

$$l = kr_N \quad (4)$$

važi:

$$kr_N j \rho = \eta_{cr} \quad (5)$$

gde je j gustina struje, a ρ specifična otpornost elektrolita. Prema tome, kada omski pad napona između tačke od koje deformacija počinje površine nukleusa postane jednaka kristalizacionoj prenapetosti nova nukleacija na nesrodnoj podlozi je moguća, ako se uzme da je gustina struje između simetrične podloge na anodi i inertnoj katodi u momentu nove nukleacije i između iste tačke na anodi i odgovarajuće tačke na ranije nastalom nukleusu. Isto poluprečnik zone zabranjene nukleacije, r_{sz} , odgovara rastojanju između ivice i prve strujne linije koja se ne deformiše, kada je $kr_N = l$ i dat je izrazom:

$$r_{sz} = r_N (\sqrt{2k+1} - 1) \quad (6)$$

odnosno, uzimajući u obzir jednačinu 5:

$$r_{sz} = r_N \left(\sqrt{\frac{2\eta_{cr}}{r_N \rho j} + 1} - 1 \right) \quad (7)$$

Prema tome, nova nukleacija je moguća u blizini ranije nastalog nukleusa ako $\eta_{cr} \rightarrow 0$, što odgovara procesima sa malom gustinom struje izmene.

2. BRZINA NUKLEACIJE I PRENAPETOST

Nukleusi mogu da nastanu na onim aktivnim centrima čija je kritična prenapetost manja ili jednaka zadatoj prenapetosti. Što je veća ova prenapetost to će biti veća zasićena gustina nukleusa. Nastajanje i rast nukleusa praćen je nastankom i rastom zabranjene zone nukleacije. Posle nekog vremena, ako postoje, zabranjene zone nukleacije se preklope i dalji proces nukleacije nije moguć. Time se smanjuje ukupan broj nukleusa koji mogu da nastanu. Kao što je rečeno, ovaj problem nestaje ako je gustina struje izmene procesa kojim se taloženje vrši dovoljno mala. Sa druge strane broj nukleusa po cm^2 , N , koji nastaju pri prenapetosti η zavise od vremena po relaciji:

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (8)$$

gde je A :

$$A = K_1 j_0 \exp\left(-\frac{K_2}{\eta^2}\right) \quad (9)$$

N_0 je zasićena gustina nukleusa zavisno od j_0 i η , a K_1 i K_2 konstante.

Prenapetost i gustina struje u aktivaciono kontrolisanom taloženju su povezane relacijom:

$$\eta = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j}{j_0} \quad (10)$$

gde je b_c vrednost katodnog Tafelovog nagiba.

Prema tome povećanje b_c i smanjenje j_0 vodi porastu prenapetosti taloženja. Prema jednačini 9 vrednost A se povećava sa porastom prenapetosti i opada sa opadanjem gustine struje izmene, pri čemu je prvi efekat značajniji. To znači da je efekat smanjenja gustine struje više izražen kroz porast prenapetosti u eksponencijalnom članu. N_0

se povećava sa opadanjem j_0 kroz smanjenje prečnika zone zabranjene nukleacije i povećanjem broja aktivnih centara zbog povećanja prenapetosti.

Prema tome, smanjenje gustine struje izmene povećava i zasićenu gustinu i brzinu nukleacije. Ovo je od posebnog značaja za grubost istaloženog tankog filma metala. Nukleacija se ne dešava po celoj površini istovremeno pa nukleusi nastali u ranijoj fazi procesa taloženja mogu da budu znatno veći od onih nastalih u nekoj kasnijoj fazi. Ovo uzrokuje periodičnost površinske strukture polikristalnog taloga, pa time i grubost filma metala nastalog i na idealno ravnoj podlozi. Dakle, što je veća brzina nukleacije, to je ravnomernija raspodela veličine zrna, što vodi nastajanju glatkih taloga. Metali čije je elektrohemijско taloženje okarakterisano velikim vrednostima gustine struje izmene, kao što su srebro, kadmijum i kalaj ne mogu da se talože u vidu kompaktnih tankih slojeva iz čistih rastvora prostih soli, te se oni talože ili iz rastvora kompleksirajućih soli ili u prisustvu dodataka. U odnosu na rastvore prostih soli, taloženje iz rastvora kompleksirajućih soli je najčešće okarakterisano znatno nižom vrednošću gustine struje izmene, tako da se iz kompleksnih kupatila dobijaju kvalitetni sitnozrni talozi. Ovaj efekat potiče iz najmanje dva razloga. Prvi je da je potrebna znatno veća energija da se jon metala izdvoji iz kompleksa nego iz hidratne sfere u vodenim rastvorima prostih soli, a drugi je da se anijoni kompleksirajućeg agensa mogu da adsorbuju na površini katode i da to može da dovede do dalje inhibicije procesa razelektrisanja jona metala i njegove ugradnje u kristalnu rešetku taloga. Oba efekta su prisutna kod cijanidnih rastvora, što ih bez obzira na visoku toksičnost čini i dalje nezamenljivim u galvanotehničkoj praksi. Postoje i drugi aspekti taloženja metala iz rastvora kompleksirajućih soli, ali će o tome biti reči drugom prilikom. Mala vrednost gustine struje izmene može, međutim, da dovede do povećanog izdvajanja vodonika zbog znatno negativnijeg potencijala taloženja, što je slučaj kod taloženja nikla iz rastvora prostih soli, a čak i kod taloženja plemenitih metala iz rastvora kompleksnih soli. Ovo može da dovede do povećanja poroznosti taloga. Sa druge strane, imajući u vidu jednačinu 10 moguće je zaključiti da se i brzina nukleacije i zasićena gustina nukleusa mogu bitno povećaju primenom kratkog pulsa struje znatno veće gustine od radne gustine struje, zbog povećane prenapetosti. Dugotrajno taloženje pri visokim gustinama struje nije moguće zbog difuzionih ograničenja, pa se posle ovog kratkog pulsa dalji proces vodi pri nižoj radnoj gustini struje, o čemu će biti reči u jednom od narednih radova.

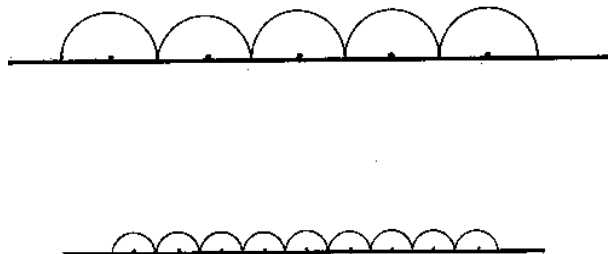
Poznato je da se u galvansko kupatilo dodaje više vrsti organskih dodataka, koji na ovaj ili onaj način utiču na formiranje galvanske prevlake. Jedna vrsta su dodaci za kompaktiranje, čiji se efekat svodi na formiranje tankog sloja adsorbata na površini katode, pa rolaz jona kroz njega postaje spori stupanj elektrohemijske reakcije što može da bude praćeno i smanjenjem vrednosti gustine struje izmene i povećanjem vrednosti katodnog Tafelovog nagiba. Kalaj se, na primer, dobija u obliku iglica dok se u prisustvu dodataka može da dobije lepa, glatka i sitnozrna prevlaka.

3. ZAKLJUČAK

Površinski sloj metala na nesrodnoj podlozi nastaje sudaranjem i međusobnim urastanjem zrna koja su se razvila iz nukleusa označenih tačkom na slici 5.

Očigledno je da je to manja debljina taloga potrebna da se podloga izoluje od rastvora što je gustina nukleusa veća. Takođe se vidi da će u slučaju veće gustine nukleusa površinski sloj metala biti manje grub. Ovo znači da će tanji i manje grubi kompaktni filmovi metala biti dobijeni pri većim vrednostima prenapetosti taloženja, odnosno pri manjim vrednostima gustine struje

izmene i većim vrednostima katodnog Tafelovog nagiba za istu radnu gustinu struje. O određivanju optimalne radne gustine struje biće reči u jednom od sledećih radova.



Slika 5 - Shematski prikaz formiranja površinskog filma

LITERATURA

- [1] Konstantin I. Popov, Stojan S. Đokić, Branimir N. Grgur, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.
- [2] Klapka V., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 1970; 35:899-906.
- [3] Gutzov I., *Izv. Inst. Fiz. Chim. Bulgar. Acad. Nauk.* 1964; 4:69-88.

SUMMARY

Electroplating could be defined as a group of procedures in which metal surfaces (sometime nonmetals) transforms, so the surface properties are changed from base materials to the deposited metal. This goal can be achieved only in the case when deposits are homogeneous and nonporous. Many factors determine the quality of the deposits, but exchange current density is one of the most important due to the influence on the formation of thin surface metal films.