

5-mavzu: “QOPLAMALAR ELEKTROKRISTALIZASIYASI”

REJA:

1. Qoplama olishda kristall kurtaklarining hosil bo'lishi mexanizmi.
2. Qoplama qoplash jarayonida kristall o'sishi mexanizmi.
3. Sirtida yahlit qoplamalarning shakllanishi.
4. Qotishmalarning elektrokristallanish xususiyatlari.

Qoplamalar elektrokristalizasiya jarayoni katod sirtida yangi fazalarga bog'liq va u nisbatan murakkab elektrokimyoviy reaksiyalarni o'z ichiga oliadi. Bunday reaksiyalar natijasida fazaviy o'zgarish ionli holatdan kristallik, ya'ni katod sirtida cho'kma yoki qoplama holatiga o'tadi. Elektrokristalizasiya o'ziga xos sharoitlarda bajarilib, u eritmaning kristallanishi jarayonidan quyidagicha farq qiladi:

- sirtida anionlar, suv molekullari, elektrolit komponentlaridan iborat adsorblangan qatlam chokindilarining hosil bo'lishi;
- ma'lum kuchlanganlikka ega (masalan, 10^7 V/sm) bo'lgan ikki elektrolitik qatlamning hosil bo'lishi;
- katod sirtiga tushuvchi zaryadli zarrachalarning mavjudligi;
- katodga ionlarning kichik tezliklarda o'tishi, bunda aralashmadagi diffuziya jarayoni eritmadagiga nisbatan sekin yuz beradi;
- katoddan zaryadsizlanayotgan zarrachaga zaryadlar ko'chishining sustligi.

Qoplamalar elektrokristalizasiyasini quyidagi ikkita asosiy ketma-ket yuz beruvchi elektroliz va cho'kindilar kristalizasiyasi jarayonlarga ajratish mumkin.

Elektroliz, bu ionlarni katodga ko'chishi va katodda ionlarning zaryadsizlanishini o'z ichiga oladi. Suvli eritmalar elektrolizi jarayonida zaryadsizlanayotgan kationlar katod tomon ko'chishi yuz beradi. Bunda katod sirtida adsorblangan atomlar yoki ionlar hosil bo'lishi bilan kationlar zaryadsizlanadi.

Katodda cho'kindilar kristalizasiyasi kristalning hosil bo'lishi, kristallar o'sishi, kristallarning birikishi, cho'kindilarning rivojlanishi va boshqa qator bosqichlar bilan izohlanadi. Ulardan eng muhimi kristall kurtaklarining hosil bo'lishidir. Bunda, hosil bo'lgan kristallarning o'sishi, kristallarning qo'shilishi va cho'kindida kristalning bir tekisda o'sishidir. Bu bosqichlardan har birining yuz berishi hosil bo'layotgan qoplama material tabiatiga hamda elektroliz shartlariga (tarkibi, kislotaligi va elektrolit temperaturasi, unda kirishmalarning mavjudligi va katod toki zichligi va boshqalarga) bog'liq.

Kristall kurtaklari hosil bo'lishi va kristallarning o'sish tezligi nisbati qoplamaning tuzilishiga bog'liq. Bu qoplamaning dispersligi, ya'ni donadorlik o'lchami kabi muhim xarakteristikalarini aniqlash imkonini beradi. Agar kurtaklar hosil bo'lishi kristallarning o'sish tezligidan yuqori bo'lsa cho'kindi monokristall, aksincha, katta kristall tuzilishga ega bo'ladi. Bundan tashqari, kristallar birikishi cho'kindining nuqsonli tuzilishiga, masalan, turi, zichligi va kristall panjarada nuqsonning joylashishiga sezilarli ta'sir qiladi. Cho'kindida kristallar o'sish mexanizmi katod sirtiga nisbatan donadorlik yo'nalishiga, ya'ni qoplama tuzilishiga bog'liq. Bu kabi kristallanish mexanizmlariga bog'liq ma'lumotlarga keyingi bandlarda batafsil to'xtalib o'tamiz.

Qoplama olishda kristall kurtaklarining hosil bo'lish mexanizmi

Sirtida elektrolitik qoplama shakllanishi kristall kurtaklarning hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Qotishma yoki eritmaning kristallanish jarayonida sistemadagi muvozanat buzilishi bilan yangi fazali kurtak hosil bo'ladi. Kristall kurtakning hosil bo'lishi energiya qiymatiga bog'liq. Elektrokristallizasiya jarayonida kurtaklar o'tirishi tok manbai kuchlanishi natijasida va katod potentsiali E ning muvozanatdagi qiymatidan o'zgarishi bilan yuz beradi. $E-E_p$ qiymat kuchlanish o'zgarishi deb atalib, u kurtakning hosil bo'lish tezligi va tavsifini belgilaydi. Masalan, metall qoplamalarni elektrolitik cho'ktirish jarayonida kuchlanish 10^{-3} dan 2 voltgacha o'zgarishi mumkin. Katodda qoplanylmoqda kurtak erimasligi va kristall o'sishini ta'minlash uchun ular aniq bir o'lcham va shaklga ega bo'lishi talab etiladi. Metall

qoplamalarning elektrokristallanishi jarayonida kurtaklar aniq bir masalan, o'nlab atomlar sonidan iborat bo'lishi kerak. Ular bir tekis yuzada bir atom qatlamiga ega bo'lgan ikkio'lchamli kurtak yoki bir-biriga ustma-ust tushgan qatlamli ucho'lchamli tuzilmani hosil qildi. Ucho'lchamli kurtak kichik yarimshar shaklga ega bo'ladi. Kurtak hosil bo'lishining klassik nazariyasiga asosan, ucho'lchamli kurtak kritik radiusi taglikda o'sishi kuchlanish o'zgarishiga bog'liq. Uni Tomson tenglamasi bilan quyidagicha ifodalash mumkin:

$$r_3 = \frac{2\sigma V_m}{nF\eta} \quad (5.1)$$

Bu yerda, σ – qoplanayotgan material masalan, metal-elektrolit chegarasidagi solishtirma oraliq fazalari energiyasi; V_M – metalning molyar hajmi; n – metall ionlari zaryadi; F – Faradey soni.

Ikkio'lchamli kurtakning kritik radiusi quyidagich ifodalanadi:

$$r_2 = \frac{\sigma_k S}{nF\eta} \quad (5.2)$$

Bu yerda, σ_k – bir atom qalinlikdagi kurtakning solishtirma energiyasi; S – kurtak joylashgan yuza.

Bu nazariyaga asosan ucho'lchamli va ikkio'lchamli kurtakning hosil bo'lish tezligi o'zaro quyidagi munosabat bilan anqlanadi:

$$\ln I_3 = k_1 - \frac{k}{\eta^2}; \quad \ln I_2 = k'_1 - \frac{k'}{\eta}; \quad (5.3)$$

Bu yarda, k_1, k'_1, k', k – doimiylar.

Keltirilgan bog'liqliklardan ta'kidlash joizki, elektrokristalizasiya jarayonida kuchlanish o'zgarishi bilan kurtaklar hosil bo'lish tezligi ortadi va ularning o'lchami kamayadi. Bu zich va kichikdonadorli cho'kindining shakllanishiga olib keladi. Bunday jarayon ko'plab tadqiqotlarda masalan, turli tagliklarda mis, kumish, qo'rg'oshin va boshqalarning elektrokristalizasiyasida kuzatilgan. Katodning yuqori (>100 mV) kuchlanishlarida o'zgarishi ucho'lchamli kurtak hosil bo'lishiga olib keladi. Kuchlanish o'zgarishi 10 mV bo'lganda ikkio'lchamli kurtak hosil bo'ladi. Bunday kurtakning hosil bo'lishi cho'kindi va taglik tabiati bir xil bo'lganda, masalan, mis taglikda mis kurtaklarini o'stirish jarayonida yuz beradi.

Kurtak hosil bo'lishi taglikning faol markazlarida yuz beradi. Faol markazlar asos yaxlitligining buzulishi, katodning kristall panjarasidagi nuqsonlari, shuningdek, sirtning makroskopik jihatdan mukammal emasligi va boshqalar hisoblanadi. Faol markazlar o'zaro adsorblanishi va energetik faolligi bilan farqlanadi. Shuning uchun elektrolitik kurtak hosil bo'lish jarayonida, ularning kristallanish uchun turli kuchlanishlar talab etadi. Faol markazlar qancha katta bo'lsa, kuchlanishning o'zgarish qiymati shuncha kichik va kurtakning kristallanish ehtimolligi shuncha yuqori bo'ladi. Katod kuchlanishining o'zgarishi (masalan, tok zichligining ortishi) bilan elektrokristalizasiya jarayonidagi faol markazlar soni ortadi.

Taglikda bir necha turdagi faol markazlar bo'lishi mumkin. Ularning har biri aniq bir kurtak hosil bo'lish tezligi bilan izohlanadi. Kurtak hosil bo'lishi faol markazlarga bog'liqligini quyidagicha tushuntirish mumkin. Faol markaz bu kurtak hosil bo'luvchi yacheykadir. Yacheyka esa sirtidagi nuqsonli birikmadan iborat. Bu sohada zarrachalar o'tirish imkoniyati nisbatan yuqoridir. Sohada cho'kkan zarrachalar o'zaro birikadi. Ularning miqdori ortishi bilan kristallning kurtagi hosil bo'ladi. Bu jarayon sirtidagi nuqsonli yacheykalarda, ya'ni faol markazlarda kuchli yuz bergani uchun bunday yacheykalar faol markazlar deb ataladi. Tadqiqotlarda Mis asosli polikristall tagliklarda olib borilgan tadqiqotlar bunga misol bo'la oladi. Mis elektrokristalizasiya jarayonida uch turdagi faol markazlar kuzatilgan. Dislokasiya sirtida yoki ularning mujassamlashgan sohasida katta, 10^3 nanometrli, bir kirishmali atomlarda kichik, 4-8 nanometrli kurtaklar, ularning mujassamlashgan sohasida nisbatan katta, 50-80 nanometrli kurtaklar hosil bo'ladi. Bunday holda dilokasiyalar bilan kirishma atomlarining o'zaro ta'siri xisobiga misning katta kristallitlari atrofida kichik kurtaklarning taqsimlanishi kuzatiladi.

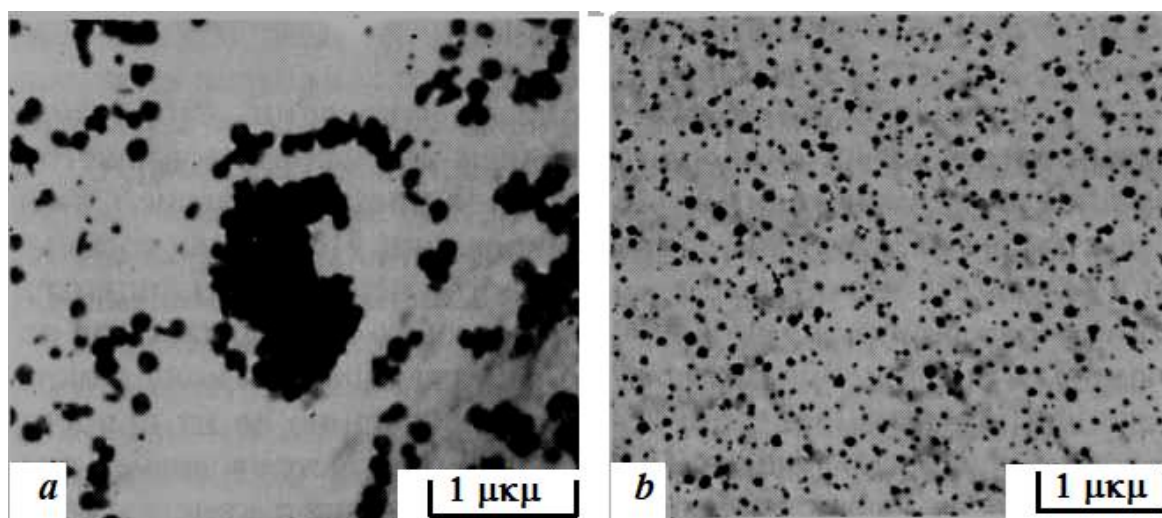
Kristall kurtaklarining hosil bo'lishi jarayonida qoplama qoplashdan oldin asosning holati va sirtini tayorlash muhim ahamiyatga ega. Taglikda kurtak asosan deformasiyalanishning maksimal o'qi bo'ylab joylashadi, bu dislokasiya tuzilishiga bog'liqdir. Mexanik ravishda silliqlangan taglikda kristallitlarning taqsimlanish qonuniyati kuzatilmaydi. Galvanik qoplamalar qoplashda sirtini tayorlashning eng

yaxshi usuli elektrolitik usulda ishlov berishdir. Elektrolitik ishlov berilgan sirtida katta miqdorda kurtaklar hosil bo'lish uchun sharoit yaratiladi. Natijada alohida taglik kristaitlarda asos bilan yaxshi adgeziyaga ega bo'lgan epitaksial tuzilma o'sish imkonini beradi.

Kurtaklarning hosil bo'lish jarayonida shuni e'tiborga olish joizki, kristall shakllanganda yangi kurtak paydo bo'lmaydi, ekranlanish zonasi hosil bo'ladi. Bu o'sayotgan kristall yaqinida zaryadsizlanayotgan ionlar konsentrasiyasining sezilarli darajada kamayishi xisobiga paydo bo'ladi. Kristall sohasi atrofida ionlar zaryadsizlanishi xisobiga eritmaning qo'shilishi va potensialning tushishi kurtaklanish jarayonidan chiqishiga olib keladi. Ekranlanish sohasining to'silishi kurtak hosil bo'lish jarayonining to'xtashidir. Bunday holda, kuchlanish o'zgarishi jarayonida taglikdagi kristallar soni o'zgarmay qoladi va sohaga to'g'ri kelgan faol markazlar qabul qilishdan to'xtaydi. Ekranlanish sohasi radiusi qancha kichik bo'lsa, katoddagi kuchlanish o'zgarishi shuncha yuqori, kristall o'lchami esa kichik bo'ladi.

Katod kuchlanishi o'zgarishi, zaryadsizlanayotgan ionlar konsentrasiyasi kamayishi yoki kristallning chiziqli o'sishi jarayoni ko'p miqdordagi kurtaklar olish imkonini beradi. Amaliyotda kurtaklar sonining ortishini elektrolitlarga qo'shimcha faol organik moddalar qo'shish orqali amalga oshirish mumkin. Faol organik moddalar ta'siri faol markazlarda kurtaklanishning bloklanishi, shuningdek, kurtaklarning hosil bo'lishini kamayishida kuzatiladi. Elektrolitga qo'shimchalar kiritilmagan holda olingan nikel chokindilarida xalqa ko'rinishidagi kichik kurtaklar lokalizasiyasi kuzatiladi. Bu ekranlanish sohasining paydo bo'lishiga bog'liq bo'lishi mumkin (5.1a-rasm). Elektrolitga qo'shimcha kiritilishi esa hosil bo'layotgan kurtak o'lchamini kamaytiradi va kotodda ularning sonini ortishiga olib keladi (5.1b-rasm). Bunday holda taglik sirtida kurtaklarning nisbatan teng taqsimlanishi va cho'kindida ekranlanish sohasi deyarli kuzatilmaydi. Qo'shimchalar kiritish orqali olingan nikel kurtaklarining o'zaro ta'siri amorf tuzilmalar hosil bo'lishiga olib keladi.

Ba'zi faol organik moddalar kristallarning chiziqli o'sishiga qarshilik qilishi bilan birga kurtaklanish sirt energiyasini kamaytirib kurtaklanish jarayonini tezlashtirishi mumkin. Bu jarayon kichik kristalli qoplamalar olish imkonini beradi. Bunday usul, jumladan, poliakrilamid qo'shilgan sulfat kislotali elektrolit bilan mislashda qo'l keladi. Poliakrilamidning adsorblanishi mis kurtagining o'sish tezligini kamaytiradi. Bu ekranlanish sohasi o'lchami kamayishiga va faol markazlar soni ortishiga, shuningdek, yangi kurtaklar paydo bo'lishiga olib keladi.



5.1-rasm. Sulfat kislotali elektrolitdan olingan nikelning mikrofotoqrafiyasi: (a – kristallanishining boshlang'ich bosqichi, b – qo'shimcha kiritilgandan so'ng).

Xuddi shunday holatlar ba'zi qotishmalar elektrokristalizasiyasida ham kuzatiladi. Sof misning elektrokristalizasiyasiga nisbatan kadmiy qo'shimchasi kiritilgan holda hosil bo'layotgan mis kurtagining o'rtacha o'lchami kamayadi, katod sirtidagi soni esa ortadi. Bu kristallarning tekis o'sishini ta'minlaydi. Kadmiy atomlari hosil bo'layotgan kurtaklarga o'tirishi bilan uning o'sishini bloklaydi. Bu kristallar o'lchamining kamayishiga va ularning silliq bo'lishiga hamda taglikning nisbatan kichik bo'lgan faol markazlarida yangi kurtaklarning hosil bo'lishiga olib keladi. Sof elektrolitik mis bilan taqqoslaganda mis-kadmiy qotishmali qoplama nisbatan dispers tuzilmaga ega bo'ladi.

Faol organik moddalar qo'shimcha sifatida qo'llanilganda o'lchami nisbatan kichik bo'lgan kristalli metall cho'kindilarini olish mumkin. Biroq, metall bo'lmagan kirishmalarni birikishi xisobiga ularning fizik-mexanik xossalari yomonlashishi mumkin. Taglikda kurtaklar o'lchamini o'zgartirish imkoniyati va bunday tuzilmali qoplamalar olishning muhim tomonlaridan biri stasionar bo'lmagan elektrolizlar qo'llanishidir. Jumladan, impulsli tartibda cho'ktirilish kurtaklar miqdorini ortiradi va katod sirtida ularning teng taqsimlanishini ta'minlaydi. Bunday holda yuqori sifatli yaltiroq qoplamali va o'lchami nisbatan kichik bo'lgan kristall cho'kadi.

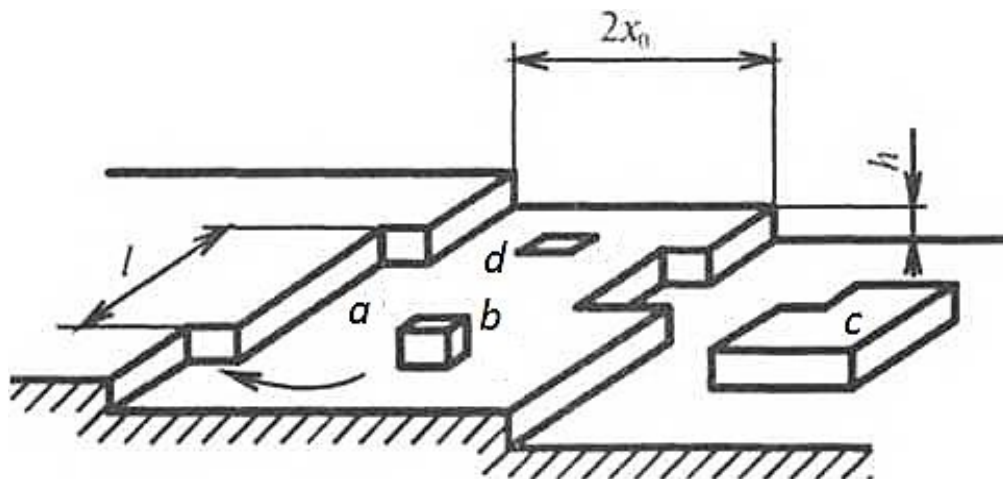
Qoplama qoplash jarayonida kristall o'sishi mexanizmi

Qoplama qoplash jarayonida kristall o'sishi ma'lum fizik-kimyoviy jarayonlarga asoslanadi. Jumladan, katod sirtida kristallcha kurtaklarining o'sishi zarrachalarning biriktirishi xisobiga yuz beradi. Kristallcha kurtaklarining o'sish kinetikasi uning sirtida o'sish tezligi va tavsifini ifodalaydi. Quyida metall sirtida o'sayotgan tuzilmaning xususiyatlarini ko'rib chiqaylik.

Kristallchalar o'stirish uchun tanlangan metall sirti elektrolitlar bilan tutashgan sohasi ma'lum geometrik va energetik xususiyatlarga ega sohalarni o'z ichiga oladi. Kristallcha o'stirish jarayonidagi atomlar qatlami yahlit monokristall tuzilmadan iborat bo'ladi. Har bir bosqichda qatlamlar sirt yuzasida ma'lum bir o'zaro parallel kristalografik yo'nalishga ega bolgan ikki o'lchamli kurtaklarni hosil qiladi.

O'sib borish bosqichlarini quyidagicha izohlash mumkin. Kristallcha yoki donadorlik qatlamlari ma'lum bir $2x_0$ masofa oralig'ida hamda o'rtacha h balandlikda o'siadi (5.2-rasm "a" holat). Natijada har bir qatlamlar o'rtasida uzilishlar kuzatiladi. Uzilishlar o'rtacha l masofaga ega bo'lib, kristallcha yoki donadorliklar hamda bularga mos holda, uzilishlar soni yoki konsentrasiyaga ega bo'ladi. Kristallcha yoki donadorliklarning hosil bo'lishi zarrachalarning birikishi bilan izohlanadi. Kristallcha yoki donadorliklarning o'ziga xos xususiyati shundaki, unga zarrachalar birikkanda har bir bosqich konfiguratsiyasi va unga

mos holda tuzilmaning sirt energiyasi o'zgarmaydi. Shuning uchun kristallcha yoki donadorliklar o'sishi takrorlanadi, shunga mos holda bu jarayonni takrorlanuvchi qatlam holati deb ataladi.

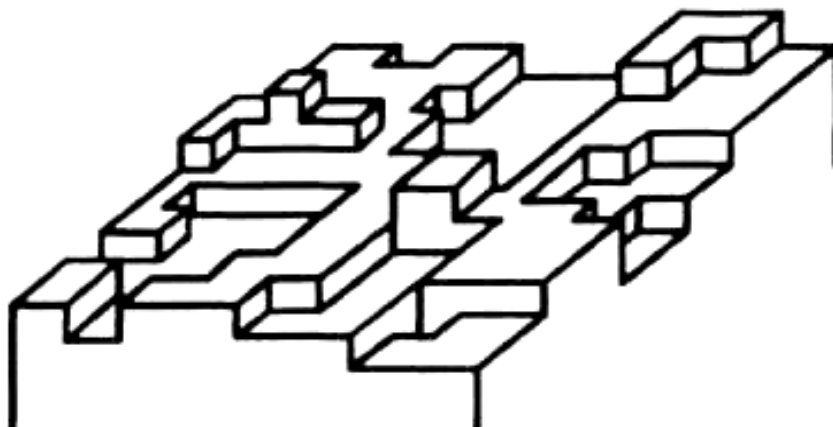


5.2-rasm. Kristallcha o'sayotgan sirt xususiyatlari: *a* – kristallcha yoki donadorlikning uzilgan sohasi; *b* – tekis sirdagi atom holati; *c* – kristallcha kurtagi; *d* – eritmaning salbiy kurtagi.

Qatlamlarning har bir temperaturasi entropiyaga bog'liq bo'lib, uzilishlar entropiyani ortiradi. Ya'ni, har bir qatlamda erkin energiyaning minimal $U+TS$ darajasi uzilishlar konsentrasiyasiga ega. Yuqori temperaturalarda qatlamning erkin energiyasi nolga intiladi. Bunday holda, kristall sirti va qatlamlar buzilgan holatga ega bo'lib, 5.3-rasmda ko'rsatilgan shaklni oladi. Kristallning butun yuzasi "ko'p qatlamli" tizimga aylanadi. Unda atomlar qatlami tartibsiz holda bo'lib, ulrning to'lish darajasi nol holatga keladi. Elektrokristalizasiya jarayonida kurtaklar hosil bo'lish tezligi yuqori bo'lsa, kirishmalar adsorblanishi xisobiga sirda "ko'p qatlamli" tuzilma hosil bo'ladi. Natijada sirdagi "ko'p qatlamli" kristall o'sishi va qatlamlar tuzilishi turlicha bo'ladi. Birinchi holda o'sish joyi yuqori zichlikka ega bo'ladi. Ular sirt bo'ylab tartibsiz joylashadi. Har joyda yangi zarrachalar birikishi yuz berradi. O'sish tekisligiga nisbatan perpendekulyar

yo'nalishda metall-eritma chegarasining ko'chishi kuzatiladi. Bunday holda, normal o'sish kuzatiladi.

Qatlamli sirtining uzilish sohasida zarrachalar birikadi. Natijada barcha qatlam to'lmagunga qadar qatlamlar ko'chishi yuz beradi. Bunday holda qatlamli o'sish kuzatiladi. O'sishning ikki turi o'rtasida keskin chegara bo'lmaydi. Agar qatlam atomlari tekis joylashmasa, unda normal o'sish amalga oshishi mumkin. Ko'p hollarda o'sish tavsifi asosan sirt morfologiyasi bilan baholanadi. Odatda qatlamli osish jarayonida sirt yaqqol kristallik qirrasiga ega bo'ladi. Elektron mikroskoplar yordamida bunday tuzilishga ega bo'lgan sirt sohalarini kristallik yo'nalishi hamda alohida qatlamlar qirrasini bo'yicha farqlash mumkin.



5.3-rasm. Kristallning “ko'p qatlamli” sirt ko'rinishi.

Galvanikada qoplamalar olish odatda qatlamli o'sish mexanizmiga ko'ra amalga oshiriladi. Bu mexanizmga asosan kristallar ikkio'lchamli kurtaklar hosil bo'lishi ya'ni, bir atom yoki ko'p atomli qalinlikdagi qatlamlar asosida shakllanadi. Ko'p hollarda, ko'p atomli qatlamlar o'sishi sirt bo'ylab bir tekisda ko'chish qonuniyati bilan “bo'laklar” ko'rinishida o'sadi va ular elektroliz rejimiga bog'liq holda 0,01 dan 1 mikrometrgacha o'zgarib turadi (5.4-rasm).

Ko'p atomli qatlam osishi jaraonining hosil bo'lish sababi o'sayotgan kristall qirralarida turli tipdagi moddalarning adsorblanishi natijasida katodning passivlanishi hisoblanadi. Adsorblanuvchi vazifani eritma molekullari, ionlari,

bevosita elektrodli reaksiyada qatnashmaydigan organik krishmali birikmalar, vodorod atom va molekulalari, metall gidrooksidi va boshqa zarrachalar bajaradi. Kristall qirrasida ikkio'lchamli kurtaklarning hosil bo'lish jarayonida unuing sirti ma'lum vaqt adsorblanuvchi begona zarrachalardan holi bo'ladi. Ikkio'lchamli kurtaklarning ketma-ket qatlamlari zarracha "bo'laklar"i yoki qatlamini hosil qiladi. Zarracha "bo'laklar"i qator faktorlarga bog'liq bo'lib, kurtaklarning ketma-ket qatlamlari sohasida zaryadsizlanayotgan metall ionlari va uning sirtida passivlanish darajasi bilan aniqlanadi. Zarracha "bo'laklar"i hosil bo'lgandan so'ng normal bo'yicha qirra sirti bo'ylab uning tangesial o'sishi kuzatiladi. Qirraning chetki sohasida qatlam o'sishi bilan diffuziya xisobiga uning kurtaklar hosil bo'lgan joyida zaryadsizlanayotgan ionlar konsentrisiyasi tiklanadi. Bu bilan keyingi qatlam paydo bo'lishi uchun sharoit yaratiladi. Osish jarayonining takrorlanishi katodda qatlamli turdagi ko'plab subdonadorlikdan tashkil topgan kristallar shakllanishiga olib keladi.



5.4-rasm. Qatlamli metall nikel qoplamasining o'sishi.

Qatlamli o'stirishi mexanizmi bo'yicha o'sgan benuqson kristall tuzilishi yangi qatlam paydo bo'lish jarayonida ikkio'lchamli kurtak hosil bo'lish tabiati bilan aniqlanadi. Har bir qatlamdagi kurtak undan oldingi sirtida ikkio'lchamli kurtak paydo bo'lishi bilan hosil bo'ladi. Normal holda kurtakning paydo bo'lishi qatlamlar turli fazali ya'ni kogerentli birikishiga olib kelishi va ular o'rtasida chegara bo'lmasligi kerak. Biroq, real sharoitlarda o'sayotgan kristall sirti qandaydir darajada adsorblangan begona zarrachalar bilan qoplanishi va uning sirtida paydo bo'lgan kurtaklar qatlamga nisbatan tartibsiz yo'nalishi mumkin. Buning oqibatida osayotgan qatlamlarning bir-biriga nisbatan kristallografik panjarasi mos kelmaydi. Bunday mos kelmaslik qatlamlar birikish tekisligida paydo bo'luvchi dislokasiyalar bilan to'ldiriladi.

Qator hollarda metall elektrokristalizatsiyasi kristallning yaxlit bo'lmaga sirtida normal o'sish mexanizmi bo'yicha amalga oshadi. Bunday sirt yoki kristallning ixtiyoriy qirrasiga cho'kayotgan atomlar birikishi normal yo'nalishda ko'chadi. Bunday mexanizm asosida intensiv aralashirilgan elektrolit va o'ta yuqori tok ($50 - 150 \text{ A/dm}^2$) zichligida shakllanuvchi golvanoqoplamali kristallar o'sadi. Demak, normal o'sish mexanizmi bo'yicha hosil bo'lgan kristallar katodning yuqori ($>1 \text{ V}$) qutblanishi va osayotgan sirtida zaryadsizlanayotgan ionlarning diffuziyalanish tezligiga bog'liq.

Elektrolitik cho'ktirishning boshlang'ich bosqichida ba'zida kristallarning epitaksial o'sishi kuzatiladi. Bunday holda, cho'kayotgan metall kristali taglikning kristall tuzilishini takrorlaydi va shaklini oladi. O'sish jarayonida metallar kristall panjarasining tekislik yo'nalishlari o'zaro bir-biriga mos keladi. Cho'kindi qalinligi asosan elektroliz sharoiti va metallar juftligi panjara parametrlari farqiga bog'liq.

Sirtida yaxlit qoplamalarning shakllanishi

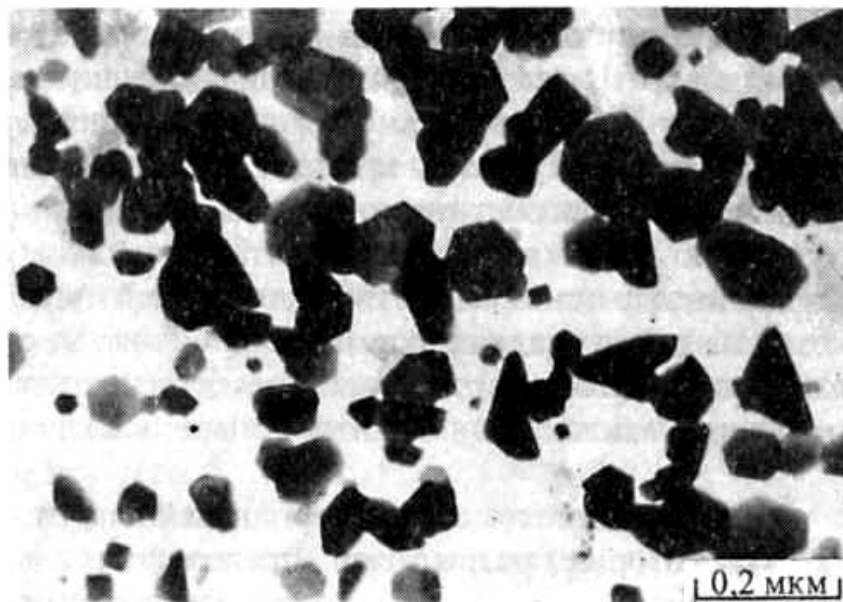
Elektroliz jarayonida yaxlit qatlamli qoplama hosil bo'lishi kristall kurtaklari paydo bo'lishiga bog'liq. Kurtak paydo bo'lishi va tangensial o'sish tezligi qancha yuqori bo'lsa, taglik sirtida hosil bo'luvchi yaxlit qatlamli qoplama qalinligi shuncha kichik bo'ladi. Bu uning tuzilishi kristallarning bir-biriga birikishi bilan tavsiflanadi. Masalan, zanglamas (nerjaveykali) po'lat, titan yoki alyuminli passiv tagliklarda mis, nikel, kobaltlarni elektrolitik cho'ktirish jarayonida kristallarning agregat holati sferolitlar hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin. Sferolitlar radial-nurli tuzilishga ega bo'lgan kristallar agregat holati bo'lib, ular yadro va ustki qismidan iborat. Passiv taglik sirtida faol markazlar soni chegaralangan bo'ladi. Shuning uchun kristallanishning boshlang'ich davrida lokal tok zichligi yuqori bo'ladi. Bunda kristallarning kurtaklanish tezligi ularning o'sish tezligini ortishiga olib keladi. Natijada taglikning alohida qismlarida sferolitning markaziy yadrosidan iborat kichik kristallarning tartibsiz joylashuvi kuzatiladi. Yadroning o'sishida lokal tok zichligi kamayadi va sferolitning radial-nurli sirti rivojlanadi. Sferolitlar birikishi yaxlit qatlamli qoplamaning shakllanishiga olib keladi.

Elektroliz sharoiti o'zgarishi bilan kristallarning birikish jarayoni mexanizmi o'zgarishi mumkin. Uglerod pardalari qoplangan misli taglikka mis kristallanishida, asosan kristallar bitish xisobiga birikadi. Katod tok zichligi ortishi bilan kristallar agregat holatlari o'xshash mexanizm asosida birikishga intiladi.

Indiferent tagliklarga tez eriydigan metallar (qo'rg'oshin, kadmiy, rux va boshqalar)ni elektrokristalizatsiyasi qilishda ko'p hollarda organik zarrachalar hosil bo'ladi. Yo'nalishi va joylashuvi bo'yicha bir-biriga yaqin qirrali kristallar bir-biri bilan qirralari o'zgarmagan holda o'sadi (5.5-rasm). Shu boisdan olinayotga yaxlit cho'kindilar tekistura darajasi va nuqsonliligi kamayadi.

Odatda kristallar birikishi kristallitlarga qaraganda amorf tuzilishga ega va kichik qalinlikda bo'lgan bog'lovchilar hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Ular o'rtasidagi bog'lovchilar turli yo'llar bilan masalan, katta o'lchamli kristallar orasining kichik kurtaklar bilan to'lishi; ma'lum shaklga ega bo'lmagan kichik

to'qimalar yiriklashuvi; kristallarni bog'lovchi ip shaklidagi kristallchalarning o'sishi xosibiga yuz beradi. Kristallarning bunday usulda birikishi qiyin eriydigan metallar va ular asosidagi qotishmalar uchun muhimdir. Bunday elektrolitik cho'kindilarda yuqori zichlikda (10^{11} - 10^{12} sm⁻²) dislokasiyalar kuzatiladi.



5.5-rasm. Uglerodli shishada kadmiy elektrokristalizatsiyasining boshlang'ich bosqichi.

Yaxlit cho'kindilar hosil bo'lgandan so'ng uning rivojlanishi turli yo'llar bilan amalga oshishi mumkin. Agar kristallar normal o'sish mexanizmi bo'yicha o'ssa, cho'kindida ko'pincha donadorlik rivojlanadi, uning maksimal o'sish tezligi katodga intilgan ionlar yo'nalishiga mos keladi. Odatda o'sish sirtga nisbatan perpendikulyar yo'naladi. Bunday kristallar zaryadsizlanayotgan ionlarni yetib borishini yengillashtiradi. Bu holat ularda eniga nisbatan o'sish imkonini paydo qiladi. Katot sirtiga parallel ravishda cho'kkan donadorliklar o'sishi kamayadi va ular qulay yo'nalishda, ya'ni tekstura bo'yicha rivojlanadi. Bunday holda cho'kindida anizotrop ustun tuzilishli va mukammal tuzilma hosil bo'ladi.

Tok zichligi kichik va elektrolit temperaturasi yuqori (katod kuchlanishi kichik) bo'lganda kristallarning tangensial o'sishi amalga oshadi. Bunday

sharoitlarda katoddagi faol o'sish sohalari soni kamayadi va ionlar (atomlar) o'sayotgan kristall sirti boylab diffuziyalanadi. Bu esa, asosan, o'sish joyiga moddaning tangensial tushishiga yordam beradi. Kristallning bunday o'sishi bilan ularning uzun o'qlari katod sirti bo'ylab yo'naladi va cho'kindida qatlamli tuzilish hosil bo'ladi. Indifferent tagliklarda yaxlit galvanik qoplama hosil bo'lishi quyidagi ketma-ket bosqichlar asosida amalga oshadi:

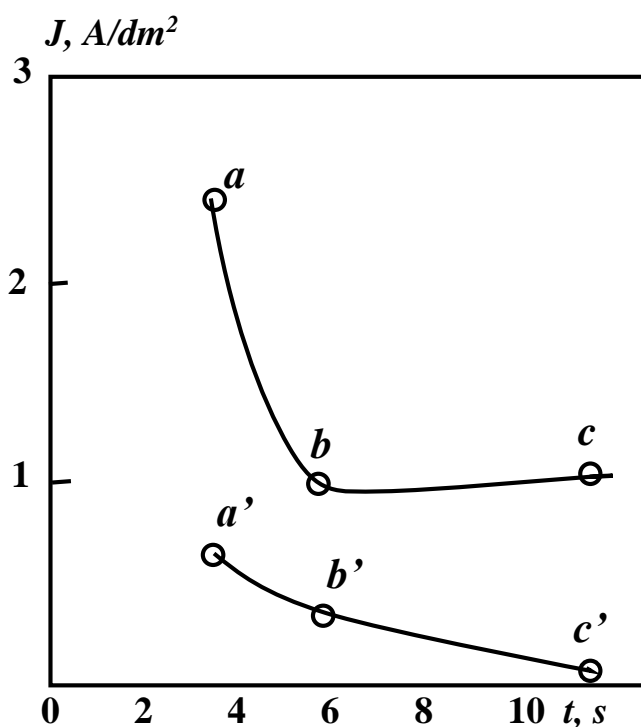
- taglikning faol markazlarida alohida kurtaklarning paydo bo'lishi. Bu jarayon sirt diffuziyasi natijasida alohida atomlar va ularning klasterlari birikishi bilan kurtak o'sadi va ular katta kristallarga aylanib borguncha davom etadi;
- kristallarning agregatlarda birikishi. Bu jarayon o'sish yoki birikish mexanizmi asosida yuz berishi mumkin;
- kristallarning agregatlarda o'sishi va cho'kindilarning to'r shaklida hosil bo'lishi;
- cho'ktirilayotgan moddalar yordamida to'r yacheykalarini asta-sekin to'ldirish yo'li bilan yaxlit qatlamni shakllantirish.

Misol sifatida uglerodli parda bilan qoplangan mis taglikda yaxlit nikelning shakllanish jarayonini ko'rib chiqaylik. Elektron mikroskopik tadqiqotlardan ko'rinadiki, sulfat eritmasidan nikelni elektrokristallash jarayonida, taglik yuzasida alohida kristallitlarning hosil bo'lishi elektrolizning dastlabki uch soniyasida sodir bo'ladi. Bunda hosil bo'layotgan kristall o'lchami bir jinsli bo'lmasligi va ular katod sirtida tarqalganligi kuzatiladi. Elektroliz jarayonining keyingi bosqichida hosil bo'lgan kristallchalarning o'sishi va ular katta shakldagi birikmalar hosil bo'lishiga olib keladi.

Elektrolitda faol moddalar mavjud bo'lganda, uchinchi soniya oxirida zarralar sistemasi o'lchami bo'yicha qo'shimchalarsiz eritma holatiga nisbatan kichikroq bo'ladi. Elektron mikrodifraksiya ma'lumotlariga ko'ra, cho'kindilar amorf tuzilishga ega va o'n besh soniyadan so'ng elektrolizdan elementlarning kristall tuzilishi kuzatilgan.

Eksperimental natijalar asosida, elektrokristalizatsiya jarayonining dastlabki bosqichlaridan elektrolitik cho'kindi hosil bo'lish modeli ishlab chiqilgan. Modelga

ko'ra, taglik sirtining o'sishi ikki jarayon borishi bilan aniqlanadi: kristall o'sish sohasining siljishi va ularning birikishi. 5.6-rasmda kristallarning tangensial o'sish tezligini elektroliz vaqtiga bog'liqligi ko'rsatilgan. Birinchi jarayonda tok zichligi kamayishi bilan ab soha yuz bersa, keyingi 10 sekunda ikkinchi jarayon bc soha namoyon bo'ladi.



5.6-rasm. Cho'kindini tangensial o'sish jarayonida tok zichligining vaqtga bog'liq holda o'zgarishi: 1 – toza sulfat bo'lgan elektrolitidan, 2 – (5.2 mol/l) Krelan-1 bo'lgan elektrolitidan.

Faol moddalar (*Krelan-1*) mavjud bo'lgan holdagi hisob-kitob natijalariga ko'ra, yahlit cho'kindi qatlami kichik qalinlikda va tez hosil bo'ladi. Bu faol moddalardan foydalangan holda korroziyaga chidamli tarkibida poralar bo'lmagan nikel qoplamlari olish imkonini beradi.

Passiv tagliklarda metallar elektrokristalizatsiyasining dastlabki bosqichini miqdoriy tavsifi uchun taglik yuza qismini ko'rsatuvchi f_d parametri taklif qilinadi.

Elektroliz vaqtiga (t) bog'liq holda taglik sirtini metall bilan qoplanishi darajasi aniqlanadi:

$$f_d = 1 - \exp(-\lambda/t^m) \quad (5.4)$$

bu erda $\lambda = \pi N A^2$; N – alyuminiy sirtining birlik yuzasida hosil bo'layotgan kristallanish markazlarining o'rtacha soni; A va m - doimiylar.

Yahlit qoplama shakllanish vaqtini elektrolizning turg'un bo'lmagan tartiblarini qo'llash orqali kamaytirishi mumkin. Impulsi rejim bilan misni elektrokristallash jarayonida taglik sirtida ko'p miqdorda kurtaklar hosil bo'ladi. Ularning o'sish tezligi stasionar elektrolizga qaraganda 3-4 barobar yuqori bo'lib, bu kuchik donadorli tuzilishga ega bo'lgan yahlit qoplamalarni tez shakllanishiga olib keladi.

Qotishmalarning elektrokristallanish xususiyatlari

Qotishmali qoplamalar tuzilishi va fizik-mexanik xususiyatlari asosan elektrokristallanishning dastlabki bosqichlari bilan aniqlanadi. Ya'ni, bu jarayonda katod asosida kristalli kurtaklarning hosil bo'lishi va yahlit cho'kindi shakllanadi.

Katodda vismut, surma va ularning qotishmalarini elektrokristalizatsiya jarayonining dastlabki bosqichlarini ko'rib chiqaylik. Indifferent ya'ni, bevosita tagliklardan foydalanish elektrokristallanish jarayoni modelini soddalashtirish imkonini beradi. Bunda taglik tuzilishining ta'sirini va unda cho'kayotgan metallar subpotensial qatlamlarini shakllanishi hisobga olmaydi.

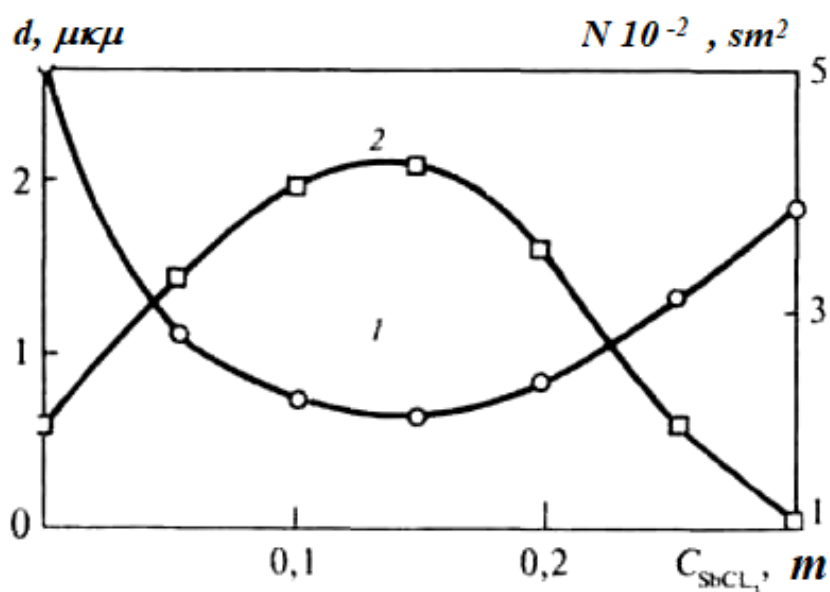
Elektrolitlardan cho'ktirish yordamida 0,3 M ga teng bo'lgan cho'kindi metallar tuzlarining umumiy konsentratsiyasi bilan amalga oshirilgan. Tajribalar natijalari 5.1 jadvalda keltirilgan:

Elektron mikroskopik tadqiqotlar natijalariga ko'ra, tok zichligi o'zgarmas bo'lganda katod sirtida hosil bo'lgan kristallarning kattaligi, shakli va miqdori asosan elektrolitlar tarkibiga bog'liq (5.7-rasm). Sof elektrolitlardan vismutlashtirilganda katod sirtida paydo bo'lgan zarralar o'lchami va shakli bo'yicha sezilarli farq qiladi. Mikro g'adir-budir yuza va yumaloq shaklga ega

bo'lgan katta zarralar bilan bir qatorda mukammal romboedrik shaklidagi kichik kristallar ham kuzatiladi (5.8-rasm).

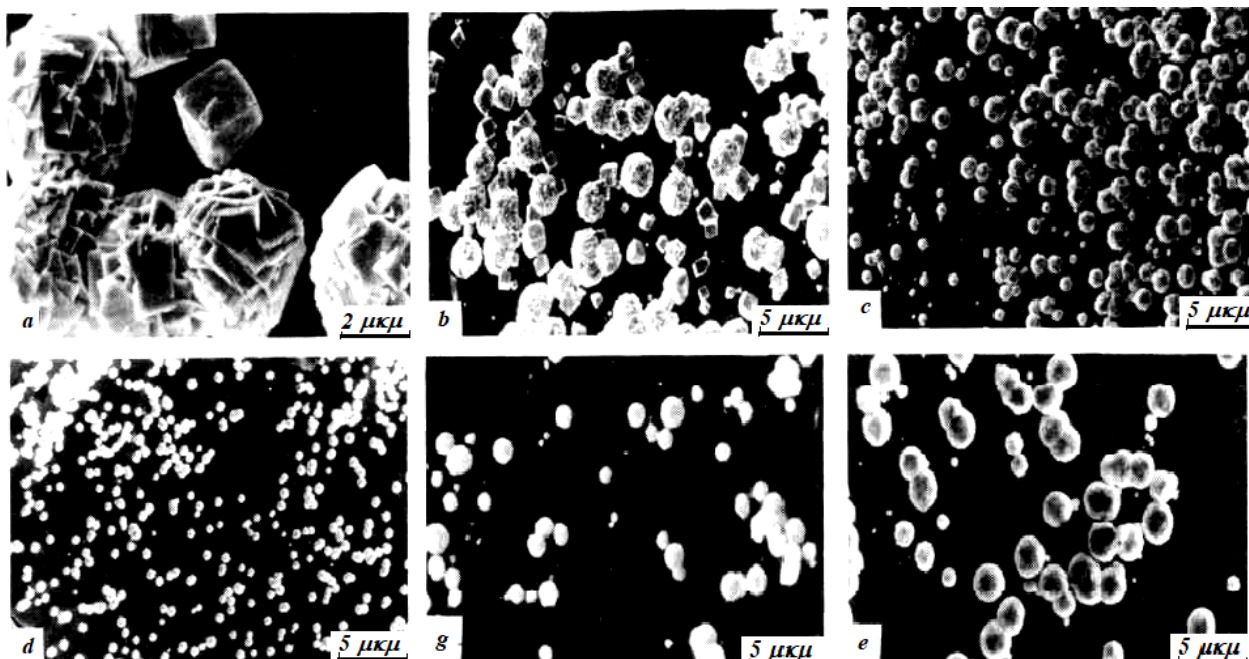
5.1 jadval

Elektrolit	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Konsentrasiya BiCl_3 , M	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	—
Cho'kindidagi C_{Bi} , %	100	80	62	43	26	14	0



5.7-rasm. Vismut, surma va ularning qotishmalarini cho'ktirishda katodda hosil bo'lgan kristallarning o'rtacha kattaligiga (1) va zichligiga (2) bog'liqligi.

O'lchamidan qat'iy nazar barcha kristallar uchun qatlamli o'sish xarakterli bo'lib, ularning chegaralarida pog'anali o'sish yuz beradi (5.8b-rasm). Turli shakldagi va o'lchamdagi kristallarning mavjudligi uglerodli shisha sirtida turli faol sohalari borligini bildiradi. Bularga mos holda, ushbu sohalarda o'suvchi kristallar cho'kindilarining turli bosqichlarida bo'ladi. Kristalli o'sishining tekis shaklga ega bo'lmasligi sirt chegarasida kristall o'sishining yangi bosqichlari (ikki o'lchamli kurtaklarning "yangi sohalari") paydo bo'lishiga bog'liq. Kristall o'lchami ortishi bilan ikki o'lchamli kurtaklarning "yangi sohalari" shakllanishi va ketma-ket bosqichli o'sishi sirt chegarasidagi ko'plab nuqtalarda yuzaga kelishi mumkin.



5.7-rasm. Vismut (*a, b*), surma (*e*) va ularning qotishmalarini (*c, d, g*) elektrokristallanishining boshlang'ich bosqichlari, 0 (*a, b*) elektrolitlarida cho'ktirilgan $SbCl_3$ konsentratsiyasi 0 (*a, b*); 0,5 (*c*); 0,15 (*d*), 0,2 (*g*) va 0,3 M (*e*).

Kogerent bo'lmagan holda pog'onali birikish kristalning mukammallikdan og'ishi va mikro g'adir-budir sirtning shakllanishiga olib keladi. Kristallar asta-sekin yumaloq shaklga ega bo'ladi. Vismutlashda elektrolitga surma ionlari kiritilishi natijasida kristall yumaloq shaklga kiradi va o'rtacha o'lchamini kamaytiradi. Bu jarayon sof vismutga qaraganda katod sirtida kuchayishi yuz beradi (5.7c-rasm). Xuddi shunday holat, elektrolitga vismut ionlari qo'shib surma cho'ktirishda ham kuzatiladi (5.7 g va e-rasm). Tarkibida ekvimolar konsentratsiyali vismut va surma tuzlari bo'lgan elektrolitda kurtaklar o'lchami kichik va ularning katod srtidagi zichligi yuqori bo'ladi (5.7d-rasm).

Elektrolitlar tarkibining kurtaklar taqsimlanish shakli, o'lchami va zichligi o'zgarishiga ta'siri sirt hodisalari nazariyasi bilan izohlanadi. Ushbu nazariyaga ko'ra, kirishmalar yoki erigan atomlarning metall kurtaklari (kristallitlari) o'sishiga ta'siri, birinchidan, atomlarning energiya holatiga, ya'ni valentligiga bog'liq,

ikkinchidan, ularning geometrik o'lchamlari va umumlashgan momentlar (m) qiymati bilan belgilanadi:

$$m_i = en/r \quad (5.4)$$

bu yerda, e – elementar zarad; n – atomning valentligi; r – atom radiusi.

Agar eritmaning umumlashgan momenti (m_1) erigan modda yoki kirishma (m_2)ga nisbatan katta bo'lsa, unda erituvchiga nisbatan kirishma sirtida faol bo'ladi. Bunday holda, eritmaning atomlari hosil bo'layotgan kristall yoki kurtaklarning sirt qatlamiga ega bo'ladi va sirt tarangligini pasaytiradi. Aksincha, $m_1 < m_2$ bo'lsa, ikkinchi komponentning atomlari faollashmagan bo'ladi.

Vismutning umumlashgan momenti surmanikidan kichik bo'lsa, surmaga qaraganda vismut sirtida faol bo'ladi. Uning atomlari surma kristalli o'sishini kamaytiradi va bu eksperimental tarzda kuzatiladi. Vismut xisobiga surma elektrokristallanayotgan vaqtda katotda ajralayotgan vismut atomlari paydo bo'lgan kurtaklarda cho'kadi va ularning sirt tarangligini kamaytiradi. Bu holat kristallarning o'sishini qiyinlashtiradi va taglikning kamroq faol markazlarida yangi kurtaklar hosil bo'lishini ta'minlaydi. Boshqacha aytganda, vismut ionlari konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, o'sish darajasi va hosil bo'lgan kristallar kattaligi kichik, ammo ularning katod sirtidagi zichligi yuqori bo'ladi. Surma vismutga nisbatan faol bo'lmaydi va uning atomlari katodda kurtak hosil bo'lish jarayonida kristallanish markazi vazifasini bajaradi. Shuningdek, cho'kindi tuzilishini kichiklashtirishga yordam beradi.

Kristallarning bir-biri bilan birlashtirilishi metallning tabiatiga qarab turli mexanizmlar orqali sodir bo'lishi mumkin. Surma va uning qotishmalarida kristallar hosil bo'lishi kristallga nisbatan qalinligi kichik va amorf tuzilmalarning o'zaro birlashtirishi bilan boshlanadi. Kristallarning bunday birlashtirishi qiyin eriydigan metallar masalan, qayta kristallanishning boshlang'ich (t_{qk}) temperaturasi bilan cho'kish (t_{ch}) temperaturasi yuqori bo'lgan mis va nikelga xosdir.

Vismut va uning asosidagi qotishmalarni elektrokristalizatsiya qilish jarayonida, ko'p hollarda, zarrachalarning qirralari hosil bo'ladi. O'zari birlashtirishi jarayonida kristall qirralari, ularning o'zaro joylashuvi va yo'nalishlari o'zgarmaydi.

Birikish mexanizmiga ko'ra, oson eruvchi metallarning cho'kindi kristallari o'zaro ta'sirlashadi, ya'ni qayta kristallanish jarayonlari sodir bo'ladi, ular uchun $t_{qk} < t_{ch}$ bo'ladi.

Shunday qilib, ikki komponentli qotishmalar elektrokristalizatsiya qilishning dastlabki bosqichlarida kristallarning o'rtacha hajmi, zichligi va tabiati olingan cho'kindilarning tarkibiga bog'liq. Va ular elektrolizning o'zgarmas sharoitida cho'ktirilgan elementlarning tabiati bilan aniqlanadi.