

УДК 669.017

В.М. Козлов, В.П. Хлынцев

## ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ЖЕЛЕЗА НА ИХ ТЕКСТУРУ

*Аннотация.* Встановлено, що віссю текстури тонких електролітичних покриттів заліза товщиною 0,2 і 0,5 мкм є направлення  $\langle 110 \rangle$  незалежно від значення катодної густини струму, при якій проходив процес електролізу. Це є підтвердженням наших раніше отриманих теоретичних результатів, згідно яким віссю початкової (первинної) текстури електроосаджених металів ОЦК має бути вісь  $\langle 110 \rangle$ . Показано, що при збільшенні товщини покриттів заліза первинна текстура трансформується в текстуру зростання з відповідною зміною вісі текстури з  $\langle 110 \rangle$  на  $\langle 211 \rangle$ .

*Ключові слова:* електроосадження, покриття, початкова текстура, текстура зростання, вісь текстури, індиферентна підложка, перенапруга.

**Введение.** Согласно литературным данным металлические гальванопокрытия с поликристаллической структурой характеризуются аксиальной текстурой, то есть преимущественной ориентацией зерен вдоль кристаллографического направления, перпендикулярного к поверхности катода. Ось текстуры  $\langle hkl \rangle$  и степень текстурированности электролитических покрытий зависят от нескольких факторов: природы осажденного металла, состояния поверхности подложки, состава электролита и условий электролиза.

Кроме этих факторов, ось текстуры электроосажденных металлов также может зависеть от толщины покрытий. Это связано с возможностью образования двух типов текстур в гальванопокрытиях, на что было обращено внимание в ранних исследованиях Г.Финча, К первому типу относится начальная (первичная) текстура, возникающая в очень тонких электроосажденных слоях толщиной менее одного микрона. Ко второму типу относится текстура роста (вторичная текстура), которая образуется в электроосажденных слоях, отстоящих от подложки на расстоянии более одного микрона. Поэтому в общем случае ось первичной текстуры электролитических покрытий может не совпадать с осью вторичной текстуры.

---

© Козлов В.М., Хлынцев В.П., 2010

Естественно предположить, что механизмы образования начальной текстуры и текстуры роста электролитических осадков различны. В нашей предыдущей работе [1] был проведен теоретический анализ образования начальной текстуры электролитических ОЦК металлов, осаждаемых на индифферентную (инертную) подложку. При этом мы исходили из модели возникновения текстуры электролитических покрытий, предложенной Н. Пангаровым [2]. Согласно этой модели преимущественная ориентация кристаллитов электролитических осадков на начальной стадии гетерогенной электрокристаллизации определяется минимальной работой образования зародышей  $A_{hkl}$ , имеющих определенную ось ориентации  $\langle hkl \rangle$ , перпендикулярную поверхности подложки.

Величины  $A_{hkl}$  нами рассчитывались на основе атомистической теории зародышеобразования [3,4]. Было установлено, что для каждого значения перенапряжения на катоде  $\Delta\phi$  выполняется неравенство:  $A_{110} < A_{100} < A_{111}$ . Учитывая, что вероятность возникновения критических зародышей пропорциональна  $\exp(-A_{hkl}/kT)$ , был сделан вывод о том, что независимо от величины  $\Delta\phi$  осью начальной текстуры ОЦК металлов, осаждаемых на индифферентную подложку должно быть направление  $\langle 110 \rangle$ , перпендикулярное поверхности подложки.

Постановка задачи исследования. Целью данной работы было экспериментальное подтверждение вышеуказанного теоретического результата на примере электролитических осадков железа, имеющих ОЦК решетку. В связи с этим ставилась задача исследовать зависимость параметров текстуры железных покрытий от их толщины, начиная с толщин порядка нескольких десятых долей микрона

#### **Методика и основные результаты исследования.**

Электроосаждение железа осуществлялось из высококонцентрированного сернокислого водного электролита, содержащего соль  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  концентрацией 400 г/л. Подложкой служили пластины нержавеющей стали, поверхность которой была механически отполирована. Условия электролиза следующие: температура электролита 50°C; кислотность раствора, измеряемая в единицах pH, была равна 2,0; катодная плотность тока составляла 3,

5, 7 и 10 А/дм<sup>2</sup>.

Время процесса электроосаждения железа было таким, чтобы покрытия имели толщину 0,2; 0,5; 1; 5 и 10 мкм. Толщина покрытий оценивалась по массе электроосажденного металла, которая определялась взвешиванием с точностью  $\pm 0,002$  мг.

Ось преимущественной ориентации зерен и степень совершенства текстуры  $W$  электролитических покрытий железа определялась по статистическому весу  $P_{hkl}$  дифракционных рентгеновских пиков. Величина  $P_{hkl}$  рассчитывалась по формуле:

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I'_{hkl}} \cdot \frac{\sum I'_{hkl}}{\sum I_{hkl}} ;$$

где  $I_{hkl}$  – интенсивность рентгеновской линии исследуемого электролитического покрытия;  $I'_{hkl}$  – интенсивность рентгеновской линии эталонного (нетекстурированного) образца;  $\sum I_{hkl}$  – суммарная интенсивность всех линий исследуемого покрытия;  $\sum I'_{hkl}$  – суммарная интенсивность всех линий эталонного образца. Во внимание принимались первые пять дифракционных линий первого порядка (110), (200), (211), (310) и (222).

Дифрактограммы железных покрытий снимались в медном  $K\alpha$  излучении с помощью дифрактометра PW 3020-Philips. Регистрация дифракционных линий осуществлялась по точкам с интервалом  $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$  (время регистрации числа импульсов “в точке” 1 с).

Согласно нашим теоретическим результатам [1] критические трехмерные зародыши, возникающие на индифферентной подложке, могут иметь максимальную толщину в несколько атомных слоев. Однако дифракционные пики от таких тонких покрытий невозможно было зафиксировать на дифрактометре, который нами использовался. Наименьшая толщина железных покрытий, при которой удалось получить дифрактограмму, составляла  $\sim 0,2$  мкм.

На рис.1 представлены дифрактограммы железных покрытий, полученных при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>, толщиной 0,2 мкм и 5 мкм (профили рентгеновских линий (310) и (222) не представлены ввиду их крайне малой интенсивности). Сравнивая интенсивности рентгеновских линий (110), (200), (211), можно видеть, что для железных покрытий толщиной 0,2 мкм интенсивность рентгеновской линии (110) существенно превосходит интенсивность двух других

линий (рис.1а). Это свидетельствует о том, что осью преимущественной ориентации кристаллитов железного покрытия толщиной 0,2 мкм является направление  $\langle 110 \rangle$ . В то же время на дифрактограмме покрытия железа толщиной 5 мкм интенсивностью линии (211) существенно выше интенсивности линий (110) и (200) (рис. 1б). Это означает, что осью текстуры данного покрытия является направление  $\langle 211 \rangle$ .

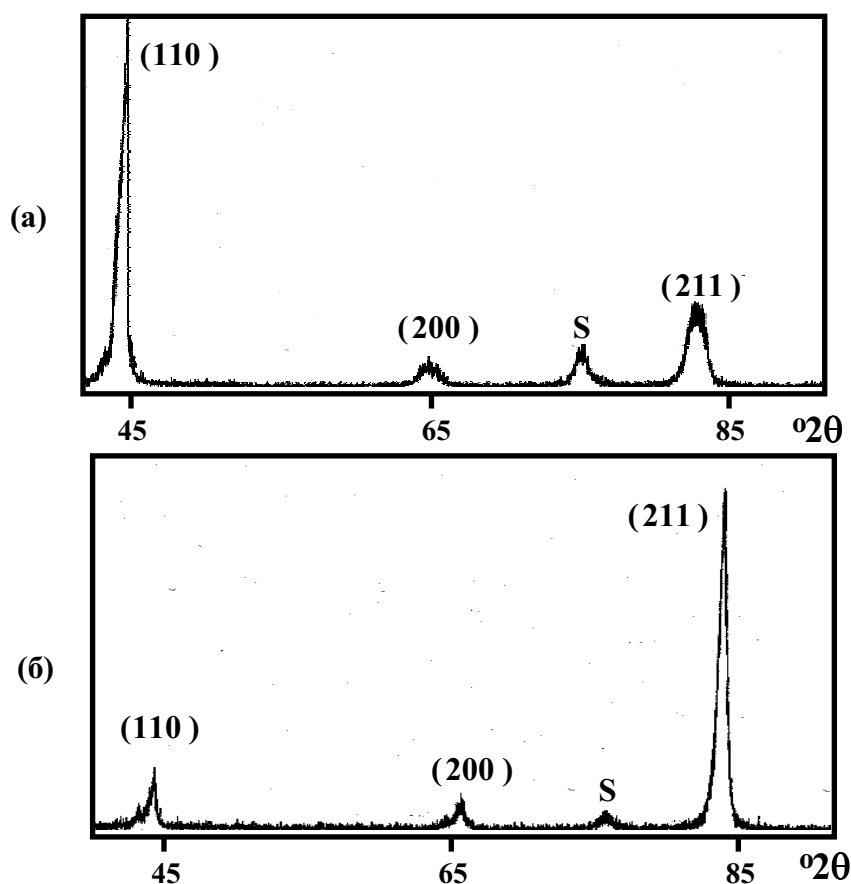


Рисунок 1 - Дифрактограммы железных покрытий толщиной 0,2 мкм (а) и 5 мкм (б). Условия электролиза: 3 А/дм<sup>2</sup>, 500С, рН 2,0. (S – рентгеновская линия от подложки)

На рис. 2 приведены результаты экспериментальных исследований текстуры железных покрытий, полученных при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>, для разных толщин покрытий диапазона от 0,2 мкм до 10 мкм. Для железных покрытий толщиной 0,2 и 0,5 мкм характерна ось текстуры  $\langle 110 \rangle$ , а для более толстых покрытий выявляется ось текстуры  $\langle 211 \rangle$ .

Такой же характер влияния толщины покрытий на текстуру электролитического железа был установлен и для покрытий железа, осажденных при всех других плотностях тока: 5, 7 и 10 А/дм<sup>2</sup>.

Исходя из литературных данных [5], можно утверждать, что электролитические покрытия железа, полученные при разных плотностях тока в диапазоне от 3 до 10 А/дм<sup>2</sup>, характеризуются разной величиной перенапряжения  $\Delta\phi$  (с повышением плотности тока величина  $\Delta\phi$  возрастает).

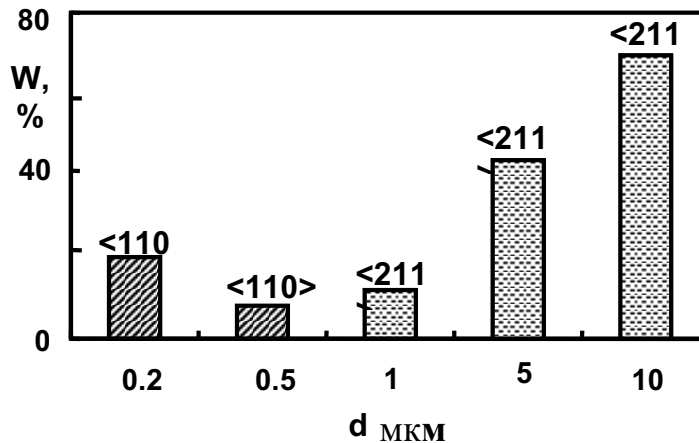


Рисунок 2 - Влияние толщины электролитических покрытий железа  $d$  на степень совершенства  $W$  и ось текстуры (ось текстуры указана вверху каждого столбца). Условия электролиза: 3 А/дм<sup>2</sup>, 500С, рН 2,0.

Можно принять, что поверхность подложки, которую мы использовали, является индифферентной. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что после процесса электролиза покрытия железа легко отделялись от подложки. Поэтому можно говорить об отсутствии эпитаксиального влияния подложки на начальную текстуру электроосажденных слоев железа.

**Выводы.** 1) Для тонких электролитических покрытий железа толщиной 0,2 и 0,5 мкм осью текстуры являлось направление <110> независимо от величины катодного перенапряжения, что полностью подтвердило наши теоретические результаты, согласно которым осью начальной текстуры ОЦК металлов, электроосажденных на инертную подложку, должна быть ось <110>.

2) С ростом толщины электролитических осадков железа ось текстуры изменялась с <110> на <211>. Это означает, что первичная (начальная) текстура электролитических покрытий с ростом их толщины трансформируется во вторичную текстуру (текстуру роста). Причем по мере роста железных покрытий “в толщину” степень

совершенства текстуры роста повышалась.

Что касается причин изменения оси текстуры изученных осадков, т. е. перехода первичной текстуры в текстуру роста, то наиболее реальной причиной возникновения текстуры роста, по видимому, является фактор минимизации поверхностной энергии железного покрытия [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов В.М., Хлынцев В.П. Образование текстуры на начальной стадии электрокристаллизации ОЦК металлов [Текст]/ В.М. Козлов, В.П. Хлынцев //Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць.–2009.–№ 4(63).– с.44-49.
2. Pangarov N.A. Texture formation of electrodeposits [Text] / N.A. Pangarov // Electrochim. Acta.–1962.–No. 7. –P.139-143.
3. Stoyanov S. On the Atomistic Theory of Nucleation Rate [Text] / S. Stoyanov //Thin Solid Films.–1973.–No. 18.–P. 91-93.
4. Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. Formation of structural defects during non-coherent nucleation: An atomistic analysis [Text] /V.M Kozlov, L.Peraldo Bicelli //J. Crystal Growth.–1997.–No. 177.–P. 289-293
5. Ваграмян А.Т., Жамогорцянец М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция [Текст] / А.Т Ваграмян, М.А. Жамогорцянец // Москва: изд.Наука, 1969. – 198с.
6. Li D.Y., Szpunar J.A. Monte Carlo simulation approach to the texture formation during electrodeposition [Text] / Li D.Y., Szpunar J.A. // Electrochim. Acta. – 1997. – No. 1. – P.37-45.

Получено 12.01.2010г.