

В.М. Козлов, В.П. Хлынцев, В.В. Калениченко

КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ

Аннотация. Приведены результаты структурных исследований электролитических покрытий с различным типом кристаллической решетки (ОЦК, ГЦК, ГПУ). Дается классификация дефектов кристаллического строения. Показано, что механизм формирования дефектной структуры является универсальным и связан с электролитической нуклеацией. Тип дефекта зависит от угла разориентировки некогерентного зародыша относительно нижележащих слоев.

Ключевые слова. Гальваностегия, электроосаждение, дефекты структуры, границы зерен, кристаллические зародыши, субзерна.

Актуальность темы и постановка задачи. Гальваностегия – электрохимический метод нанесения металлических покрытий – приобретает все более широкое применение в различных отраслях промышленности. В частности, гальваностегия успешно используется в машиностроении для нанесения электролитических покрытий на поверхность разных деталей с целью придания этой поверхности повышенных свойств, таких как твердость, усталостная прочность, антикоррозионная стойкость и износостойкость.

Физико-механические и химические свойства электролитических покрытий зависят от их структурного состояния, которое в свою очередь зависит от режимов электроосаждения металлов, в частности, от величины катодной плотности тока и температуры электролита. Таким образом, структура гальванических покрытий является связующим звеном между задаваемыми условиями электролиза и свойствами получаемых осадков. Поэтому экспериментальные данные о характере и количестве структурных дефектов в гальванопокрытиях способствуют решению одной из актуальных проблем гальванотехники, связанной с получением электролитических осадков с прогнозируемыми, наперед заданными свойствами.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию структуры электроосажденных металлов, ряд вопросов остаются недостаточно изученными и детализированными. В частности, не выявлен общий характер субзеренных дислокационных границ электроосажденных металлов, которые, в совокупности с дефектами двойникового типа, определяют тонкую структуру гальванопокрытий.

Целью данной работы было экспериментальное исследование структуры электроосажденных металлов с разным типом кристаллической решетки, обобщение полученных результатов и создание единой модели образования кристаллических несовершенств в гальванических покрытиях.

Методики исследований. Объектами структурных исследований были электролитические осадки металлов с разным типом кристаллической решетки: никель, медь – ГЦК решетка; железо – ОЦК решетка; цинк – ГПУ решетка. Электроосаждение указанных металлов проводилось из сульфатно-кислых растворов при механическом перемешивании (состав и условия электролиза представлены в табл.1.) Толщина покрытий составляла 90-100 мкм.

Таблица 1

Металл	Состав электролиза	pH	Плотность тока, А/дм ²	t°С
Ni	Ni SO ₄ – 400 г/л	4,0	1 – 5	45-70
Cu	CuSO ₄ – 500 г/л H ₂ SO ₄ – 50 г/л	-	1 – 3	30-60
Fe	Fe SO ₄ – 500 г/л	2,0	1 – 6	50-70
Zn	ZnSO ₄ – 400 г/л	3,0	1 – 5	30-50

Микроструктура поперечных шлифов электролитических осадков изучалась методом оптической микроскопии, а внутренняя структура зерен исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты исследования. Было установлено, что электролитические покрытия имели поликристаллическое строение, причем форма и размер зерен в поперечном сечении могли существенно отличаться в зависимости от условий электрокристаллизации. Следует отметить два основных типа

микроструктуры электроосадков, принципиально отличающиеся друг от друга.

1. Волокнистый тип микроструктуры, который характеризуется вытянутой формой зерен в направлении, перпендикулярном поверхности подложки (рисунок 1а). Микроструктура такого типа присуща покрытиям, полученным в условиях незначительной поверхностной адсорбции чужеродных частиц, присутствующих в электролите

2. Изотропный тип микроструктуры, который характеризуется приблизительно одинаковым размером зерен в различных направлениях (рисунок 1б). Микроструктура такого типа присуща покрытиям, полученным в условиях относительно большой поверхностной адсорбции чужеродных частиц, присутствующих в электролите

Электронно-микроскопическими исследованиями было установлено, что исследованные электролитические покрытия имели субзеренное строение, общей особенностью которого был слоистый характер субзерен.

В качестве иллюстрации слоистого характера субзерен на рисунке 2а, б представлены микрофотографии электролитических покрытий меди и никеля. Плоскости субзеренных границ на этих микрофотографиях перпендикулярны к поверхности покрытий. Для идентификации типа субзеренных границ проводился микродифракционный анализ участков, которые содержали эти границы (например, участки М и N на рисунке 2а,б и соответствующие им микродифракционные картины на рисунке 2в, г).

Было установлено, электролитические покрытия содержат субзеренные границы двух типов: двойниковые (граница М на рисунке 2а) и дислокационные (граница N на рисунке 2б). В последнем случае на микродифракционных картинах наблюдалось угловое расщепление дифракционных пятен, по которому можно было оценить азимутальный угол разориентировки θ между соседними субзернами. Например, для субзеренной границы N значение этого угла составляло 5-6° (рисунок 2г). Согласно теории дислокаций [1] при значениях θ , не превышающих 10-12°, субзеренные границы имеют дислокационное строение, причем плотность дислокаций в границе пропорциональна величине θ . Таким

образом, можно заключить, что приведенная в качестве примера субзеренная граница N (рисунок 2б) является дислокационной.

Дислокационные границы гальванопокрытий можно было непосредственно видеть на электронных микрофотографиях, когда поверхность границы оказывалась параллельной или немного наклоненной к поверхности покрытия. Установлено, что дислокационные границы исследованных электроосажденных металлов имели вид плоских дислокационных сеток (рисунок 3).

Обсуждение результатов. На основе обобщения экспериментальных данных можно сделать заключение, что основными типами структурных дефектов в гальванопокрытиях являются высокоугловые границы зерен, субзеренные дислокационные границы и двойниковые границы.

Структурные дефекты электролитических осадков по своей природе можно классифицировать следующим образом:

- дефекты деформационной природы, которые обусловлены процессом пластической деформации;
- дефекты наследственной природы, образование которых обусловлено непосредственным влиянием подложки на рост осадка;
- дефекты ростовой природы, образование которых происходит собственно на стадии электрокристаллизации металлов.

В наших исследованиях электроосаждение металлов проводилось при режимах, практически исключающих возникновение внутренних макронапряжений, которые могли бы привести к пластической деформации электроосадков. Отсутствие макронапряжений подтверждалось тем фактом, что полученные покрытия были компактными и нетрещиноватыми, и несмотря на слабую адгезию осадков с подложкой, они не коробились и самопроизвольно не отслаивались от субстрата. Таким образом, можно было предположить, что кристаллические дефекты исследованных покрытий не имели деформационную природу.

Что касается дефектов наследственной природы, отметим следующее. Известно, что при электроосаждении металлов на поликристаллическую подложку, которая использовалась в наших исследованиях, структурные дефекты субстрата могут воспроизводиться до толщины покрытий порядка десятых долей микрона [2]. Исходя из того, что начальная толщина исследованных покрытий составляла 90-

100 мкм, можно констатировать, что структурные дефекты, выявленные методом ПЭМ, располагались в электроосажденных слоях, которые находились на расстоянии порядка нескольких десятков микрон от поверхности подложки. Исходя из этого, можно допустить, что исследованная структура электролитических осадков не связана с влиянием подложки.

Исследованные нами структурные дефекты гальванопокровтий имели ростовую природу и, следовательно, механизм образования кристаллических несовершенств в электролитических осадках следует увязывать с особенностями протекания той или иной стадии электрокристаллизации.

Структурные дефекты электроосажденных металлов находятся в термодинамически неравновесном состоянии, а значит есть основание предполагать, что процесс их образования при росте покрытий носит флуктуационный характер. Как известно, процесс образования зародышей при росте кристаллов также связан с флуктуациями.

Следует отметить, что кристаллические дефекты в исследованных электролитических осадках (границы зерен, субзерен и двойников) с геометрической точки зрения носят единый характер: они принадлежат к группе двумерных (поверхностных) дефектов, которые разделяют соседние фрагменты кристаллической решетки, находящиеся в определенном разориентированном положении друг относительно друга.

Отмеченные факторы (термодинамический и геометрический), касающиеся кристаллических несовершенств гальванопокровтий, дают основание предполагать, что механизм образования основной массы структурных дефектов в электроосажденных металлах является универсальным и, по-видимому, связан со стадией электролитической нуклеации.

Согласно представлениям теории электрокристаллизации [3,4] рост кристаллитов на катоде происходит путем непрерывного образования двумерных зародышей, создающих пакет-слой, который растет в тангенциальном направлении. Причем предполагается, что каждый следующий двумерный зародыш, возникающий на поверхности предыдущего зародыша, находится в кристаллографически правильном (нормальном) положении. В этом случае рост кристаллитов не сопро-

вождается возникновением каких-либо кристаллических несовершенств.

Иная ситуация будет наблюдаться в случае, когда при росте кристаллитов наряду с образованием нормальных зародышей с определенной вероятностью будут возникать некогерентные зародыши, попадающие в “ошибочные” положения относительно нижележащего слоя, и тогда их последующий рост приведет к возникновению двумерного дефекта.

На рисунке 4 в качестве примера показаны нормальный зародыш и некогерентный зародыш с углом разориентировки θ на кристаллографической грани $\{100\}$ ГЦК кристалла.

Конкретный тип двумерного дефекта, который образуется вследствие некогерентного зародышеобразования, должен зависеть от величины угла разориентировки зародыша:

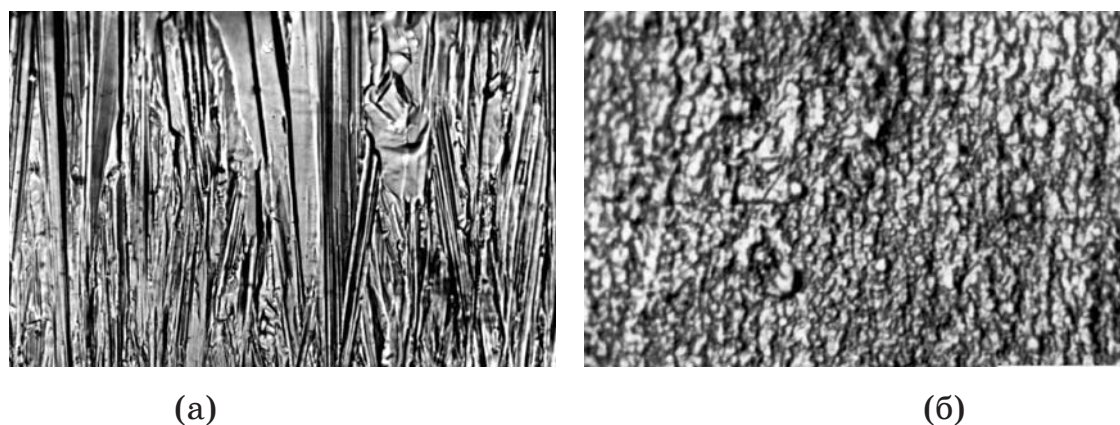
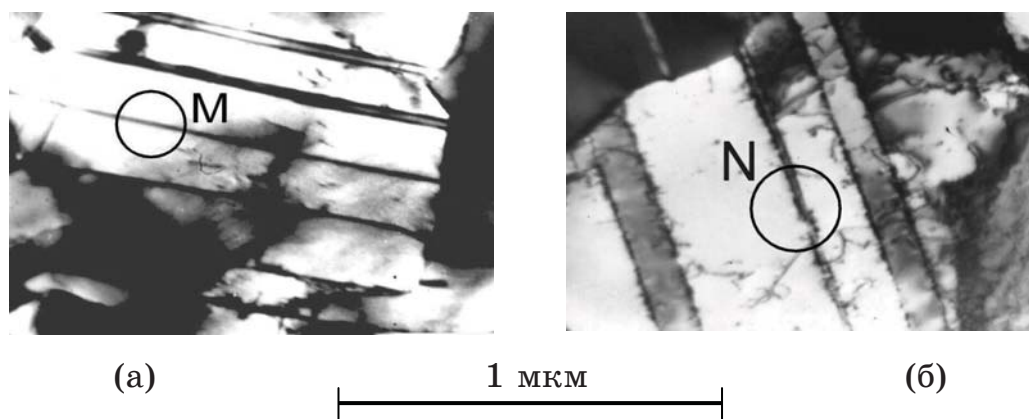


Рисунок 1 - Микроструктура поперечного сечения электролитических осадков меди: (а) – столбчатый тип микроструктуры, (б) – изотропный тип микроструктуры



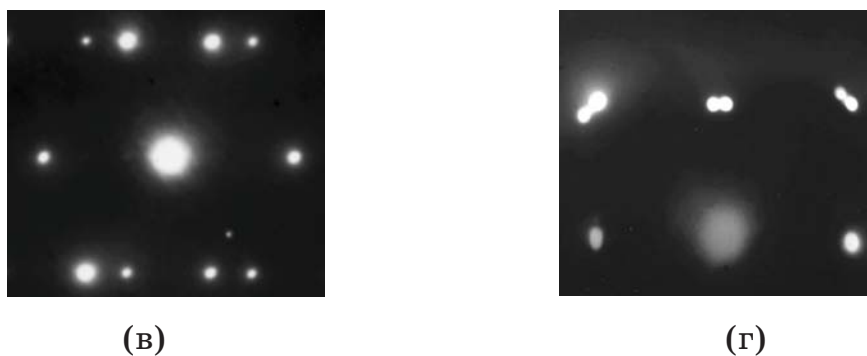


Рисунок 2 - ПЭМ микрофотографии электролитических покрытий Cu (а) и Ni (б); (в) и (г) – микродифракционные картины участков М и N. Условия электролиза: $j=2 \text{ А/дм}^2$, $t=60^{\circ}\text{С}$

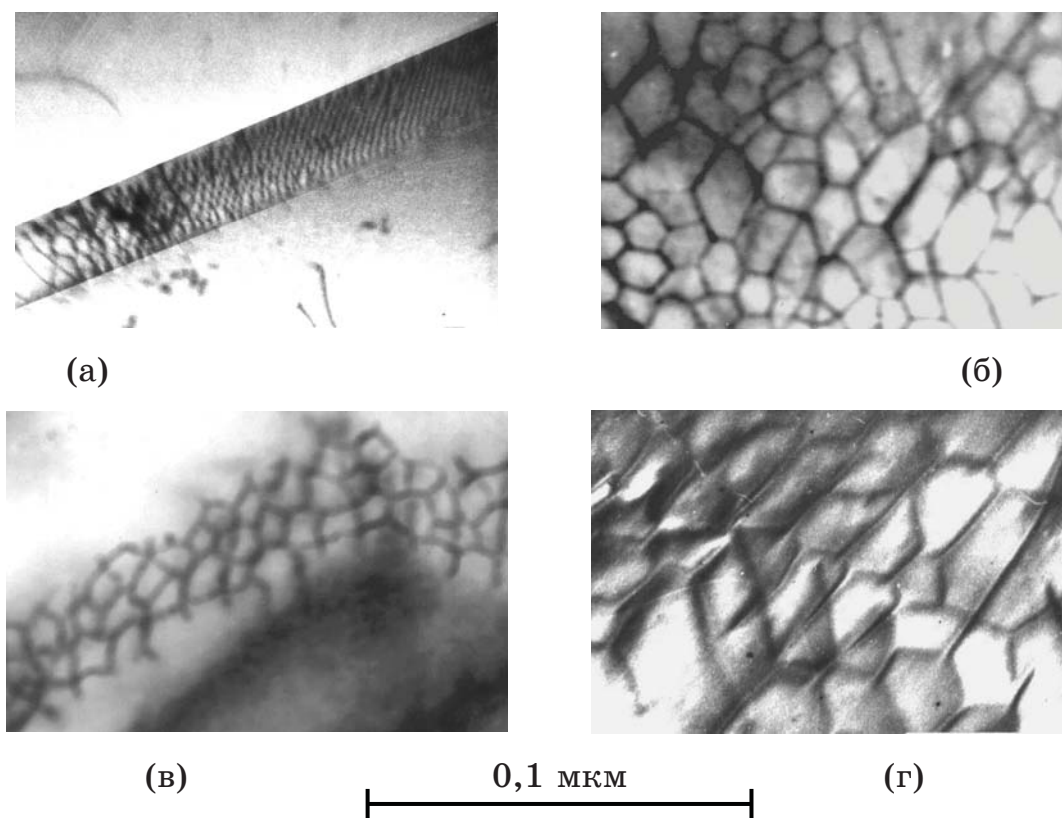


Рисунок 3 - ПЭМ микрофотографии дислокационных сетей в электролитических покрытиях Ni (а), Cu (б), Fe (в) и Zn (г). Условия электролиза: Ni ($j=2 \text{ А/дм}^2$, $t=60^{\circ}\text{С}$), Cu ($j=1 \text{ А/дм}^2$, $t=45^{\circ}\text{С}$), Fe ($j=3 \text{ А/дм}^2$, $t=60^{\circ}\text{С}$), Zn ($j=3 \text{ А/дм}^2$, $t=30^{\circ}\text{С}$)

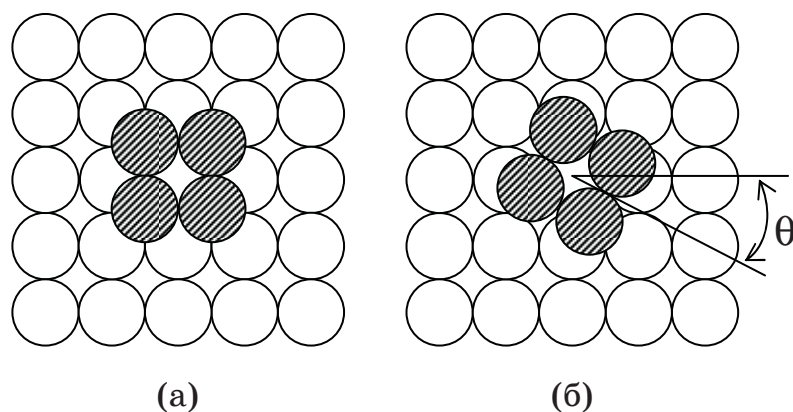


Рисунок 4 - Схема двумерного зародыша из четырех атомов, расположенного на грани $\{100\}$ гранецентрированной решетки в нормальном (а) и разориентированном (б) положениях.

(θ - угол разориентировки некогерентного зародыша)

1. если значение θ меньше 10^0-12^0 , то образуется субзеренная дислокационная граница;
2. если значение θ больше 10^0-12^0 , то образуется обычная высокоугловая граница зерна.

В дополнение к этим типам границ, образование которых связано со стадией электролитической нуклеации, необходимо добавить двойниковые границы, характеризующиеся определенной плоскостью двойникования, зависящей от типа кристаллической решетки. Механизм возникновения двойников в электроосадках с ГЦК решеткой впервые был предложен Р.Керном [5], а затем развит Н.Пангаровым [6]. Суть этого механизма заключается в том, что в процессе электролитической нуклеации на октаэдрической грани $\{111\}$ ГЦК кристалла некоторые из двумерных зародышей попадают не в нормальное положение, соответствующее правильному построению кристаллической решетки, а в двойниковое ("ошибочное" или по нашей терминологии "некогерентное") положение, что при последующем росте приводит к появлению двойников в электролитических осадках.

Согласно нашим исследованиям двойники роста присутствовали не только в электроосажденных ГЦК металлах (медь и никель), но также и в электроосадках железа (ОЦК решетка) с плоскостью двойникования (112) и цинка (ГПУ решетка) с плоскостью двойникования $(10\bar{1}2)$. По-видимому, механизм возникновения двойниковых границ в электроосажденных металлах с любым типом кристаллической решетки является универсальным и связан со стадией некогерентного зародышеобразования.

Выводы.

1. Выявлены два основных типа микроструктуры электролитических покрытий, принципиально отличающиеся друг от друга: волокнистый и изотропный, которые зависят от адсорбционных условий, в которых проходит электрокристаллизация металлов.

2. Установлено, что основные типы структурных дефектов (межзеренные границы, дислокационные и двойниковые субзеренные границы) в электроосажденных металлах с кристаллической решеткой разного типа носят единый характер: они относятся к типу двумерных (поверхностных) кристаллических несовершенств.

3. На основе обобщения экспериментальных данных с учетом геометрического и термодинамического факторов, касающихся структурных дефектов в электролитических покрытиях, высказано предположение о едином механизме их образования на стадии некогерентного зародышеобразования. Предполагается, что в процессе роста электроосадка наряду с нормальными могут возникать некогерентные зародыши, характеризующиеся той или иной степенью кристаллографической несопряженности с нижележащим слоем покрытия.

4. Тип структурного дефекта, возникающего на стадии некогерентного зародышеобразования, должен зависеть от угла разориентировки возникшего некогерентного зародыша относительно нижележащего слоя.

Предметом дальнейших исследований будет теоретический анализ стадии некогерентного зародышеобразования при электрокристаллизации металлов с целью установления общих закономерностей по влиянию условий осаждения на структуру электролитических покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грабский М.В. Структура Границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1972. – 160 с.
2. Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия // Основные закономерности электролитических процессов покрытия металлами. – М.: Химия, 1975. – С.334-366.
3. Горбунова К.М., Данков П.Д. Кристаллохимическая теория реального роста кристаллов при электролизе // Успехи химии. – 1948. – Т.17. – С.710-732.
4. Fischer H. Elektrokristallisation von Metallen // Z.Elektrochem. – 1955.- Bd.59. – S.612-622.
5. Kern R. Sur la formation des macles de croissance // Bull. Soc. Frans. Miner. Crist. – 1961. – V.84. – P.292-311.
6. Pangarov N.A. Twinning Processes in the Electrocrystallization of Face-Centred Cubic Metals // Phys. Stat. Sol. – 1967. – V.20. – P.371-377.