

Влияние условий получения на структуру и свойства гальванических покрытий

Установлено, что основными видами структурных дефектов в гальванических покрытиях являются кристаллические несовершенства двумерного типа (высокоугловые, субзеренные дислокационные и двойниковые границы). Создана общая модель роста гальванических покрытий и рассмотрен механизм образования структурных дефектов на разных этапах электрокристаллизации металлов на катоде. Ил. 3. Библиогр.: 11 назв.

Ключевые слова: гальванические покрытия, электрокристаллизация металлов, структурные дефекты, некогерентная стыковка, некогерентные зародыши

It is stated that the main types of structural defects in electrolyte coatings are crystalline imperfections of two-dimension type (large-angle, subgrain dislocational and twin boundaries). General model of electrolyte coatings growth is created and building mechanism of structural damages at various stages of metals electrocrystallization on cathode is considered.

Keywords: electrolyte coatings, metals electrocrystallization, structural damages, noncoherent mating, noncoherent nucleating seeds

Актуальность темы и постановка задачи

Одним из широко применяемых способов нанесения металлических покрытий на поверхность различных деталей машин и механизмов является электролитическое осаждение. Широкое применение этого метода связано с тем, что, варьируя составом гальванической ванны и условиями электролиза, можно получать гальванические покрытия с широким спектром физико-механических и химических свойств.

Основным фактором, определяющим свойства электролитических покрытий, является насыщенность электроосажденных металлов кристаллографическими дефектами разного типа. Поэтому решение такой важной практической проблемы, как управление свойствами гальванических осадков, то есть умение получать покрытия с наперед заданными свойствами, может быть реализовано на основе знаний о структурных дефектах и механизме их образования на разных стадиях роста электролитических осадков.

Необходимость исследования структуры электроосажденных металлов продиктована не только практическими соображениями, но и теоретическими. В самом деле, структура гальванических покрытий является конечным продуктом процесса электрокристаллизации металлов на катоде. Поэтому экспериментальные результаты структурных исследований несут информацию, которая может быть использована для расширения и углубления наших знаний о про-

цессах зарождения и роста электролитических покрытий.

Цели работы

1. Создание модели роста гальванических покрытий на основе результатов наших исследований и обобщения литературных данных.
2. Исследование механизма образования структурных дефектов в электроосажденных металлах на разных этапах роста покрытий.

Методика исследований

Нанесение гальванических покрытий (цинк, медь) толщиной до 100 мкм проводилось из сульфатно-кислых растворов на полированную поверхность нержавеющей стали при комнатной температуре.

Микроструктура поперечных шлифов электролитических осадков изучалась методом оптической микроскопии, а внутренняя структура зерен исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Морфология поверхности роста изучалась методом ретровой электронной микроскопии (РЭМ).

Результаты исследований

Чтобы воссоздать механизм роста гальванических покрытий на самом раннем (начальном) этапе электроосаждения, были проведены исследования морфологии поверхности катода после короткого времени электролиза, составляющего 10, 30 и 60 секунд. В качестве осаждаемого металла был выбран цинк. Его электролиз (в отличие от меди и никеля) проходит при низких значениях перенапряжения на катоде [1]. Поэ-

ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

тому при включении тока плотность возникающих центров электрокристаллизации цинка на поверхности катода была относительно низкой, что позволило достаточно отчетливо проследить за формированием тонкого цинкового покрытия на начальном этапе электроосаждения.

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности катода, полученные методом растровой электронной микроскопии, для разного времени электроосаждения цинка. Видно, что, спустя 10 с после начала электролиза, возникли образования цинка, равномерно распределенные по всей поверхности катода (рис. 1а). При большом увеличении отчетливо видно, что эти образования представляют собой микрокристаллиты цинка (рис. 1б). При увеличении времени осаждения наблюдалось укрупнение микрокристаллитов цинка (рис. 1в) с последующей их стыковкой (рис. 1г), в результате чего образовывалось сплошное тонкое покрытие, толщина которого составляла несколько микрон.

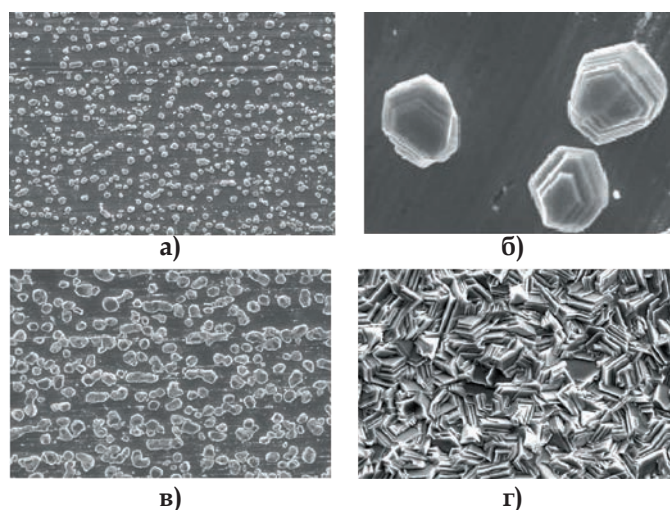


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ поверхности катода после электроосаждения цинка в течение 10 с (а - $\times 300$, б - $\times 2000$), 30 с (в - $\times 300$) и 60 с (г - $\times 300$)

В результате исследований электролитических осадков меди методом просвечивающей электронной микроскопии были выявлены отличия в микроструктуре гальванических покрытий малой толщины (порядка нескольких микрон) и относительно большой толщины (порядка нескольких десятков микрон). Для тонких покрытий средний размер зерен $\langle L \rangle$ составлял 2-4 мкм, в то время как величина $\langle L \rangle$ толстых покрытий была 5-8 мкм (рис. 2а, б).

Было также установлено, что зерна исследованных гальванических покрытий меди состояли из субзерен слоистого типа. На рис. 2в, г показано внутреннее строение осадков меди для случая, когда плоскости субзеренных границ были

перпендикулярны поверхности покрытия. Сам тип субзеренных границ определялся характером микродифракционных картин от участков, содержащих эти границы (например, участки М и N на рис. 2в, г).

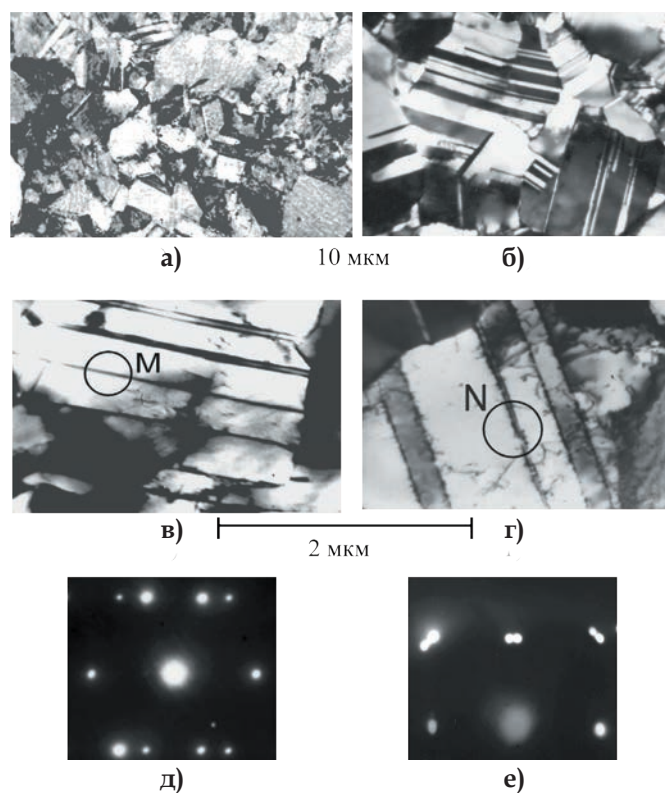


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ электролитических покрытий меди; а - толщиной 3 мкм; б, в, г - толщиной 30 мкм; д, и е - микродифракционные картины М и N областей, показанных на (в) и (г)

Было выявлено, что некоторая часть границ представляла собой двойниковые границы с плоскостью двойникования (111) (рис. 2д). Для другой части субзеренных границ на микродифракционной картине наблюдалось угловое разделение дифракционных рефлексов (рис. 2е), что позволяло оценивать азимутальный угол разориентировки между соседними субзернами. Например, согласно микродифракционной картине, показанной на рис. 2е, угол разориентировки между субзернами составлял $5-6^\circ$. Следовательно, можно заключить, что граница субзерна в участке N на рис. 2г представляет собой малоугловую дислокационную границу. Анализ большого количества электронных микрофотографий показал, что количество субзеренных границ в тонких гальванических покрытиях меди было намного меньше, чем в толстых покрытиях (рис. 2а, б).

Исследования микроструктуры в поперечном сечении гальванопокрытий, полученных при разных условиях электролиза, показали,

что в зависимости от формы зерен ее можно отнести к одному из двух типов:

1. Волокнистому типу, который характеризуется неравноосной формой зерен: они вытянуты в направлении, перпендикулярном поверхности подложки (рис. 3а).

2. Равноосному типу, который характеризуется примерно одинаковым размером зерен в разных направлениях (рис. 3б).

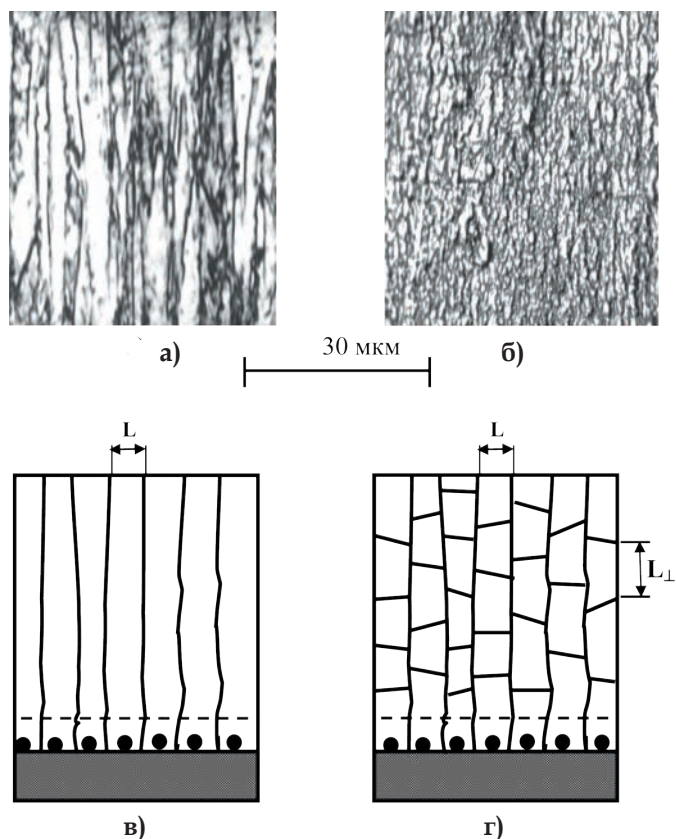


Рис. 3. Волокнистый (а) и равноосный (б) типы микроструктуры поперечных шлифов электролитических осадков меди и модель образования поликристаллической структуры электролитических покрытий с разным типом микроструктуры:

в – волокнистый; г – изотропный; • – зародыши, возникшие на поверхности подложки в начальный момент процесса электролиза. Сплошные линии – высокоугловые (межзеренные) границы гальванических осадков. Пунктирная линия условно разделяет часть покрытия, сформированного на начальном этапе электроосаждения, от части покрытия, сформированного на последующем этапе роста «в толщину»

На основе полученных данных, а также результатов ранее проведенных нами исследований [2-4], была предпринята попытка воспроизведения механизма образования структурных дефектов в гальванических покрытиях на всех этапах роста электролитических осадков. Считая поверхность подложки индифферентной,

выделим следующих два этапа электрокристаллизации металлов:

- 1-й (начальный) этап, связанный с заполнением поверхности катода сплошным тонким слоем электроосаждаемого металла;
- 2-й этап, связанный с ростом уже сформированного тонкого слоя в направлении, перпендикулярном поверхности катода (этот этап принято называть ростом гальванопокрытия «в толщину»).

На начальном этапе электрокристаллизации на поверхности подложки возникают изолированные трехмерные зародыши, из которых, в результате их утолщения и латерального роста, вырастают кристаллиты. При дальнейшем росте этих кристаллитов происходит их стыковка с последующей коалесценцией (рис. 1), в результате чего образуется сплошное тонкое покрытие.

Так как в рассматриваемом случае поверхность подложки является индифферентной, то есть не оказывающей ориентирующего влияния на процесс электрокристаллизации, азимутальная разориентация первичных трехмерных зародышей друг относительно друга оказывается случайной. Поэтому на заключительной стадии образования сплошной пленки имеет место некогерентная стыковка первичных кристаллитов с возникновением структурных дефектов в виде одного из двух типов границ: межзеренных (высокоугловых), если угол разориентировки стыкующихся кристаллитов будет превышать 10° или малоугловых (дислокационных), если угол разориентировки стыкующихся кристаллитов окажется меньше 10° [5].

Используя вероятностный подход к возникновению границ одного и другого типов, была оценена вероятность образования высокоугловых границ P_1 и вероятность образования дислокационных границ P_2 . Оказалось, что $P_1 = 3/4$, а $P_2 = 1/4$.

Таким образом, можно считать, что основным типом структурных дефектов, возникающих на начальном этапе электрокристаллизации металлов, являются межзеренные границы и дислокации, присутствующие в малоугловых границах. Механизм образования этих структурных дефектов связан с некогерентной стыковкой первичных кристаллитов.

После образования тонкого сплошного слоя дальнейший рост электролитического покрытия происходит в направлении, перпендикулярном поверхности подложки (второй этап электрокристаллизации). На данном этапе роста покрытия «в толщину» существенную роль в образовании структурных дефектов играет стадия некогерентного зародышеобразования [6, 7].

Согласно классической модели электрокристаллизации рост кристаллитов происходит путем последовательного образования двумерных зародышей одного за другим [8]. При этом предполагается, что эти двумерные зародыши находятся в кристаллографически правильном (нормальном) положении. В этом случае рост кристаллитов не должен приводить к возникновению каких-либо кристаллографических дефектов, т. е. можно говорить об идеальной модели роста кристаллов.

Однако можно предположить, что в реальных условиях, кроме нормальных зародышей, с определенной вероятностью будут образовываться также и некогерентные зародыши, попадающие в неправильные (ошибочные) положения относительно нижележащего слоя, и тогда их последующий рост приведет к возникновению двумерного дефекта в виде высокоугловой, дислокационной или двойниковой границы [9, 10].

Некоторые выводы об особенностях роста покрытий «в толщину» были сделаны на основании экспериментальных данных о микроструктуре поперечных шлифов электролитических осадков (рис. 3а, б).

Исходя из характера микроструктуры покрытий в поперечном сечении, схематически представим два принципиально разных механизма роста электролитических покрытий «в толщину» (рис. 3в, г), в результате которых образуется микроструктура волокнистого или равноосного типов.

Волокнистый тип микроструктуры (рис. 3в) свидетельствует о том, что в процессе роста электролитического осадка «в толщину» высокоугловые границы не возникают в то время, как образование субзеренных (дислокационных) границ вполне возможно (они не обнаруживаются металлографическим методом). На основании этого можно заключить, что, исходя из концепции о некогерентном зародышеобразовании, вероятность возникновения высокоугловых границ в процессе роста покрытия «в толщину» практически равна нулю. В этом случае следует говорить о среднем размере зерен L в плоскости подложки. Причем величина L должна определяться поверхностной плотностью тех трехмерных зародышей, которые возникли на чужеродной подложке на начальном этапе электрокристаллизации: чем она больше, тем меньше будет средний размер зерен покрытия L .

В то же время равноосный тип микроструктуры (рис. 3г) свидетельствует о том, что в процессе роста электролитического осадка «в толщину» периодически образуются высокоугловые

границы. Это свидетельствует о том, что при данных условиях электрокристаллизации металлов вероятность образования некогерентных зародышей, а значит и вероятность возникновения высокоугловых границ в процессе роста покрытия «в толщину» не равна нулю. В этом случае поликристаллическая структура гальванопокрытий должна характеризоваться как средним размером зерен L в плоскости подложки, так и средним размером зерен L_{\perp} в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, то есть в направлении роста электролитического осадка (рис. 3б).

Таким образом, можно заключить, что основным типом структурных дефектов, возникающих на этапе роста гальванических покрытий «в толщину» являются дислокационные границы, а также высокоугловые межзеренные границы, образование которых происходит только при определенных условиях электрокристаллизации, в частности, при адсорбции молекул поверхностно-активных веществ на поверхности катода [11]. К числу дефектов, образующихся при росте покрытий «в толщину», следует отнести и двойниковые границы. Механизм образования указанных структурных дефектов связан со стадией некогерентного зародышеобразования.

Учитывая решающее влияние структуры электролитических осадков на их физико-химические свойства (твердость, износостойкость, антикоррозионная стойкость и др.), полученные в работе данные могут быть использованы при оптимизации процесса получения гальванических покрытий различного назначения.

Выводы

1. Экспериментальными исследованиями установлено, что основными видами структурных дефектов в гальванических покрытиях являются дефекты двумерного типа, такие как высокоугловые (межзеренные) границы, субзеренные дислокационные границы и двойниковые границы.

2. Создана общая модель зарождения и роста электролитических покрытий, условно включающая в себя два этапа электрокристаллизации: начальный этап электроосаждения металла, по завершении которого образуется тонкое сплошное покрытие, и последующий этап роста гальванического покрытия «в толщину».

3. Основным типом структурных дефектов, возникающих на начальном этапе электрокристаллизации металлов, являются межзеренные границы и дислокации, присутствующие в малоугловых границах. Механизм образова-

ния этих структурных дефектов связан с некогерентной стыковкой первичных кристаллитов.

4. Основным типом структурных дефектов, возникающих на этапе роста гальванических покрытий «в толщину», в общем случае являются дислокационные, двойниковые и высокоугловые (межзеренные) границы, образование которых связано со стадией некогерентного зародышеобразования.

Библиографический список

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1975. – 856 с.
2. Kozlov V. M., Peraldo Bicelli L. Formation of structural defects during non-coherent nucleation. – J. Crystal Growth. – 1997. – Vol. 177. – P. 289-295.
3. Козлов В. М., Хлынцев В. П., Тимошенко В. Н. Образование структурных дефектов при электрокристаллизации металлов // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С. 35-43.
4. Козлов В. М., Хлынцев В. П., Калениченко В. В. Атомистический анализ стадии некогерентной нуклеации при адсорбции чужеродных частиц на поверхности катода // Теория и практика металлургии. – 2014. – № 2. – С. 38-43.
5. Грабский М. В. Структура границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1972. – 160 с.

6. Козлов В. М. О связи дислокационной структуры электроосажденных металлов с некогерентным зародышеобразованием. – Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – С. 1325-1332.

7. Козлов В. М., Хлынцев В. П., Тимошенко В. Н. Теоретический анализ стадии некогерентного зародышеобразования при электрокристаллизации металлов // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 2. – С. 35-40.

8. Бокрис Дж., Дамьянович А. Механизм электроосаждения металлов // Современные аспекты электрохимии. – М.: Мир, 1967. – С. 259-391.

9. Pangarov N. A. Twinning Processes in the Electrocrystallization of Face-Centred Cubic Metals. – Phys. Stat. Sol. – 1967. – V. 20. – P. 371-377.

10. Kozlov V. M., Peraldo Bicelli L. Formation of structural defects during metal electrocrystallization. – Current Topics in Crystal Growth Research. – 2002. – V. 6. – P. 67-82.

11. Козлов В. М., Хлынцев В. П., Тимошенко В. Н. Влияние адсорбции чужеродных частиц на поликристаллическую структуру электроосажденных металлов // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 3. – С. 39-44.

Поступила 14.05.2015

