

В. М. КОЗЛОВ, В. П. ХЛЫНЦЕВ, В. Н. ТИМОШЕНКО

## ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована тонкая структура электроосажденных металлов с разным типом кристаллической решетки. Выявлены общие особенности субзеренных границ в электролитических покрытиях и предложен единый механизм образования структурных дефектов при электрокристаллизации металлов.

**Введение**

Многие физико-механические и химические свойства гальванических покрытий, применяемых в различных областях науки и техники, существенно зависят от структуры этих покрытий, которую следует рассматривать как конечный продукт процесса электрокристаллизации металлов на катоде. Поэтому экспериментальные результаты структурных исследований электролитических осадков содержат определенную информацию о реальном механизме электрокристаллизации, что позволяет углубить наши знания о характере протекания тех или иных элементарных стадий электроосаждения металлов.

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 покрытий. Кроме того, мало изучена роль стадии электролитической нуклеации в образовании тонкой структуры электроосажденных слоев, отстоящих на достаточно большом расстоянии от подложки, когда она уже практически не влияет на процесс роста гальванопокрытий.

Целью данной работы было детальное экспериментальное исследование тонкой структуры электроосажденных металлов с разным типом кристаллической решетки и создание общей модели возникновения основных типов структурных де-

фектов в электролитических покрытиях на стадии их роста "в толщину".

**Экспериментальная часть**

Объектами структурных исследований были электролитические осадки металлов с различным типом кристаллической решетки: никель – ГЦК решетка; железо – ОЦК решетка; цинк – ГПУ решетка.

Электроосаждение указанных металлов проводилось из высоко концентрированных сульфатно-кислых растворов при механическом перемешивании (состав и условия электролиза представлены в таблице). Толщина покрытий составляла 90–100 мкм.

С целью уменьшения деформаций при отделении образцов от подложки, в качестве катода использовалась пластина нержавеющей стали, поверхность которой перед электролизом механически полировалась, обезжиривалась и промывалась водой. Это обеспечивало слабую адгезию нанесенного покрытия с поверхностью катода и позволяло легко его отделять от катода после завершения электролиза.

Структура полученных покрытий изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы для этих исследований готовились следующим образом. Металлическое покрытие, осажденное на механически полированную поверхность нержавеющей стали, легко отделялось от подложки и "утонялось" до толщины порядка одного микрона методом двусторонней анодной полировки в ортофосфорной кислоте. После промывки в воде полученная тонкая фольга иссле-

**Химический состав электролита и условия электроосаждения**

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

довалась “на просвет” в электронном микроскопе.

### Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показали, что полученные электролитические покрытия имели поликристаллическое строение, характеризующееся наличием высокоугловых границ зерен. Также было установлено, что зерна электроосажденных металлов состояли из субзерен, общей особенностью которых был их слоистый характер.

В качестве иллюстрации слоистого характера субзерен на рис. 1,а и 1,б представлены электронномикроскопические изображения (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 рис. 1,а и 1,б и соответствующие им микродифракционные картины на рис. 1,в и 1,г).

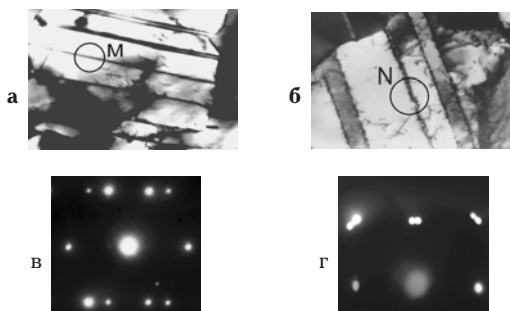


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии электролитических покрытий Cu (а) и Ni (б); (в) и (г) — микродифракционные картины участков М и N. Условия электролиза:  $j=2 \text{ A/дм}^2$ ,  $t=60^\circ\text{C}$

Было установлено, электролитические покрытия содержат субзеренные границы двух типов: двойниковые (граница М на рис. 1,а) и дислокационные (граница N на рис. 1,б). В последнем случае на микродифракционных картинах наблюдалось угловое расщепление дифракционных пятен, по которому можно было оценить азимутальный угол разориентировки  $\varphi$  между соседними субзернами. Например, для субзеренной границы N значение этого угла составляло  $5-6^\circ$  (рис. 1,г). Согласно теории дислокаций [1] при значениях  $\varphi$ , не превышающих  $10-12^\circ$ , субзеренные границы имеют дислокационное строение, причем плотность дислокаций в границе пропорциональна величине  $\varphi$ . Таким образом, можно заключить, что приведенная в качестве примера субзеренная граница N (рис. 1,б) является дислокационной.

Дислокационные границы гальванопокрытий можно было непосредственно видеть на электронных микрофотографиях, когда поверхность границы оказывалась параллельной или немного наклоненной к поверхности покрытия. Было установлено, что дислокационные границы исследованных

электроосажденных металлов имели вид плоских дислокационных сеток (рис. 2).

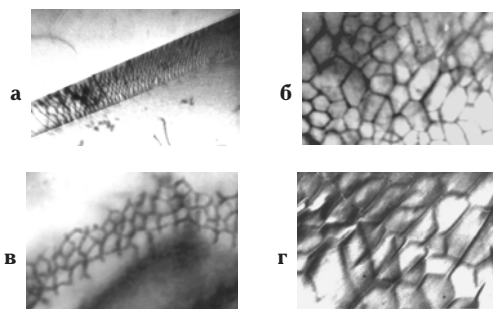


Рис. 2. ПЭМ микрофотографии дислокационных сеток в электролитических покрытиях Ni (а), Cu (б), Fe (в) и Zn (г). Условия электролиза: Ni ( $j=2 \text{ A/дм}^2$ ,  $t=60^\circ\text{C}$ ), Cu ( $j=1 \text{ A/дм}^2$ ,  $t=45^\circ\text{C}$ ), Fe ( $j=3 \text{ A/дм}^2$ ,  $t=60^\circ\text{C}$ ), Zn ( $j=3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

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  $90-100 \text{ мкм}$ , можно констатировать, что структурные дефекты, выявленные нами

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

Таким образом, исследованные нами структурные дефекты гальванопокрытий 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 зародышеобразования 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.

Вышеотмеченные факторы (термодинамический и геометрический), касающиеся кристаллических несовершенств гальванопокрытий, 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 классической теории электрокристаллизации рост кристаллических граней при катодном осаждении металлов осуществляется полинуклеарным механизмом, при котором последовательно возникают двумерные зародыши один над другим, образуя слои многоатомной толщины, которые разрастаются в тангенциальном направлении [3-6]. При этом предполагается, что каждый последующий двумерный зародыш, возникающий на поверхности предыдущего зародыша, находится в кристаллографически правильном (нормальном) положении. В этом случае рост кристаллитов не сопровождается возникновением каких-либо кристаллических несовершенств.

Однако в реальных условиях могут наблюдаться отступления от указанной идеализированной модели роста кристаллических граней электроосадка. Нами ранее было высказано предположение, что при росте кристаллитов электролитических покрытий наряду с образованием нормальных зародышей с определенной вероятностью могут

возникать некогерентные зародыши, попадающие в "ошибочные" положения относительно нижележащего слоя, и тогда их последующий рост приведет к возникновению двумерного дефекта [7,8].

На рис. 3 в качестве примера показаны нормальный зародыш и некогерентный зародыш с углом разориентировки  $\theta$  на кристаллографической грани  $\{100\}$  ГЦК кристалла.

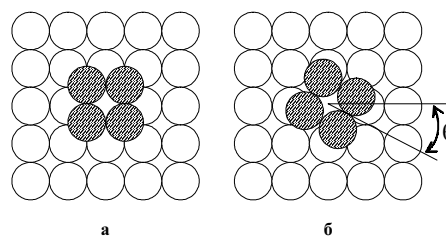


Рис. 3. Схема двумерного зародыша из четырех атомов, расположенного на грани  $\{100\}$  гранецентрированной решетки в нормальном (а) и разориентированном (б) положениях. ( $\theta$  — угол разориентировки некогерентного зародыша)

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

- если значение  $\varphi$  меньше  $10^0-12^0$ , то образуется субзеренная дислокационная граница;
- если значение  $\varphi$  больше  $10^0-12^0$ , то образуется обычная высокоугловая граница зерна.

В дополнение к этим типам границ, образование которых мы связываем 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 [9], а затем развит Н. Пангаровым [10]. 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 (то есть "ошибочное" или "некогерентное") положение. При последующем росте это приводит к появлению двойников в электролитических осадках.

По 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  $(1012)$ . По-видимому, механизм возникновения двойниковых границ в электроосажденных металлах с любым типом кристаллической решетки является универсальным и связан со стадией некогерентного зародышеобразования.

### **Выводы**

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

2. 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.

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

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

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Гребский 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.* Закономерности роста кристаллов в процессе электролиза // Рост кристаллов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — С.48-57.
4. *Kaischew R., Budevski E.* Surface Processes in Electrocrystallization // Contemporary Phys. — 1967. — Vol.8. — P.489-516.
5. *Бокрис Дж., Дамьянович А.* Механизм электроосаждения металлов // Современные аспекты электрохимии. — М.: Мир, 1967. — С.259-391.
6. *Fischer H.* Aspects of Inhibition in Electrodeposition of Compact Metals // Electrodep. Surface Treat. — 1973. — Vol.1 — P.319-337.
7. *Козлов В.М.* О связи дислокационной структуры электроосажденных металлов с некогерентным зародышеобразованием // Электрохимия. — 1981. — Т.17. — С.1325-1332.
8. *Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L.* Formation of structural defects during non-coherent nucleation // J. Crystal Growth. — 1997. — Vol.177. — P.289-295.
9. *Kern R.* Sur la formation des macles de croissance / Bull. Soc. Frans. Miner. Crist. — 1961. — Vol.84. — P.292-311.
10. *Pangarov N.A.* Twinning Processes in the Electrocrystallization of Face-Centred Cubic Metals // Phys. Stat. Sol. — 1967. — Vol.20. — P.371-377.

Поступила в редакцию 5.12.2011