

Р.П. Ганич, В.О. Заблудовський, В.В. Артемчук
**Структура залізо-нікелевих покриттів,
отриманих імпульсним струмом**

*Дніпровський національний університет залізничного транспорту, ім. акад. В. Лазаряна,
вул. Акад. В. Лазаряна, 2, 49010 Дніпро, Україна, art_vv@ukr.net*

Представлені результати дослідження структури плівок залізо-нікелевого сплаву, отримані на імпульсному уніполярному струмі з розчину електроліту. Показано, що в умовах нестационарної електрокристалізації на катоді протікають процеси, які призводять до формування сильно нерівноважних структур і зміни характеру росту покриття зі стовбчастого на пошарове.

Ключові слова: нестационарний електроліз, катодне перенапруження, пошарове зростання, щільність дислокацій, блоки мозаїки.

Стаття постуила до редакції 23.02.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Розвиток сучасної техніки, особливо наукомістких технологій, створює потребу в розробці матеріалів і покриттів з поліпшеними фізико-хімічними властивостями. Рішення даного завдання привело до створення різноманітних методів отримання та нанесення металевих покриттів, таких як: вакуумне напилення, катодне розпилення, іонно-плазмове напилення, хімічне осадження і т.д. Одним з найбільш технологічно простих і економічно ефективних методів є електроосадження. Практика показала, що найбільш ефективним методом для отримання електролітичних покриттів в порівнянні з електроосадженням постійним струмом, є використання імпульсного струму [1], який характеризується такими параметрами, як частота, шпаруватість і форма імпульсів.

Управління цими параметрами в процесі електрокристалізації дозволяє впливати на структуру утворених покриттів, що дає можливість значно розширити спектр властивостей сплавів в порівнянні зі сплавами, отриманими на постійному струмі, або значно поліпшити наявні.

В процесі нестационарної електрокристалізації можливе утворення нерівноважних і метастабільних структур, подібних до тих, які виникають в результаті надшвидкісного гартування сплавів з рідкого стану [2, 3]. До таких метастабільних структур можна віднести аморфну структуру. Сплави з подібною структурою являють собою новий клас

промислових матеріалів, призначених для використання в приладах і пристроях сучасної техніки.

I. Методика експерименту

Для отримання залізо-нікелевих плівок використовували сульфатний електроліт, який мав наступний склад (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 180, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 60, H_3BO_3 - 8, NaCl - 8, $\text{pH} = 3 - 3,5$. Корекцію кислотності проводили додаванням 5 % розчину сірчаної кислоти. Осадження проводили при температурі 293 - 298 К прямокутними імпульсами струму з частотою 30 – 1000 Гц і шпаруватістю імпульсів від 2 до 32 при незмінній середній щільності струму $j_{\text{ср}} = 1,5 \text{ А/м}^2$. Реєстрація тимчасових залежностей імпульсного струму та електродного потенціалу виконувалась за допомогою двохпроменевого осцилографа С1-68 в електрохімічній комірці ЯСЕ-2. Тонку структуру плівок визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому $\text{Co K}\alpha$ -випромінюванні.

Мікроструктуру сплавів досліджували металографічним методом з використання оптичних мікроскопів «МІМ-8» та методом електронної мікроскопії з використанням растрових електронних мікроскопів «РЕММА 102-2», «JSM-35» и трансмісійного електронного мікроскопу «ЕМВ-100Л».

II. Результати та їх обговорення

Однією з умов виникнення і зростання плівкових покриттів з рідкої або газоподібної фази є створення нерівноважних умов на межі поділу кристалічна фаза-рідина (газ). Мірою нерівноваженості таких умов може виступати пересичення, від величини і швидкості зміни в часі якого, буде залежати розмір і швидкість появи зародків нової фази, а відповідно структура, і морфологія поверхні в плівках що утворюються.

При електрохімічному виділенні металів і сплавів з розчинів електролітів в якості пересичення може виступити катодне перенапруження - η (В), яке чисельно можна визначити як різницю значень поточного (E) і рівноважного (E_0) потенціалів катода.

Зв'язок між пересиченням і перенапруженням на катоді [4] має такий вигляд:

$$S = \frac{zF}{RT} \eta \quad (1)$$

де z - валентність металу що осаджується; F - постійна Фарадея.

З даного співвідношення видно, що з ростом перенапруження, а, отже, і пересичення зростає нерівноважність процесу кристалізації. Вона буде

тим більше, чим за більш короткий проміжок часу потенціал катода максимально відхилиться від свого рівноважного значення.

Використання імпульсного уніполярного струму в процесі кристалізації при фіксованій середній щільності J_{cp} дозволяє отримувати високі максимальні (миттєві) щільності струму в момент імпульсу за рахунок зменшення часу тривалості імпульсу та збільшенні часу паузи. При цьому дуже малий час протікання заряду через електроліт призводить до того, що розряд іонів металу протікає при більш негативних значеннях потенціалу катода, в порівнянні з режимами стаціонарного електролізу. Під час дії паузи струму, в залежності від її тривалості відбувається повне або часткове вирівнювання концентрацій іонів в прикатодній області за рахунок руху їх з обсягу електроліту. Чим коротше був імпульс, тим ближче фронт дифузії до поверхні катода і тим швидше відбувається вирівнювання концентрації іонів що розряджаються.

З залежностей перенапруги на катоді від часу (рис. 1-3) можна бачити, що зі збільшенням частоти і зменшенням шпаруватості імпульсного струму пульсація перенапруги загасає, і процес електрокристалізації стає подібний до стаціонарного.

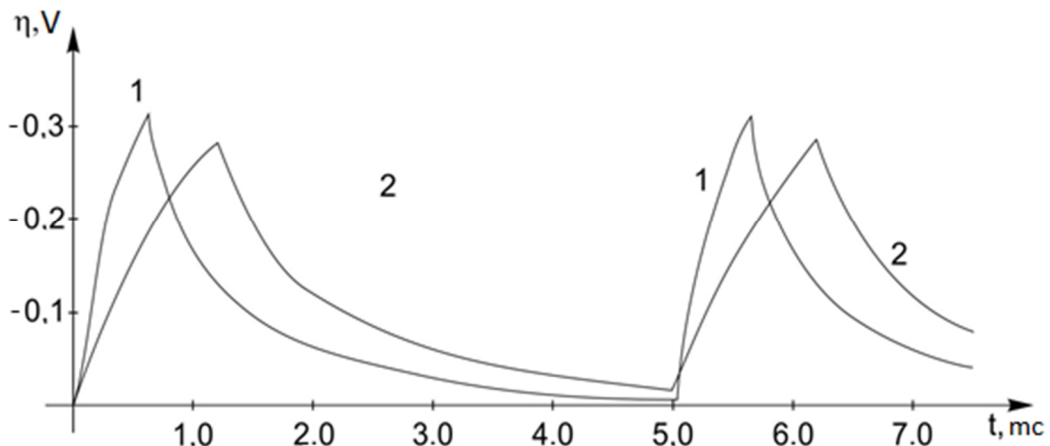


Рис. 1. Зміни перенапруги на катоді за період дії імпульсного струму:
1 - $f = 200$ Гц, $Q = 8$; 2 - $f = 200$ Гц, $Q = 4$.

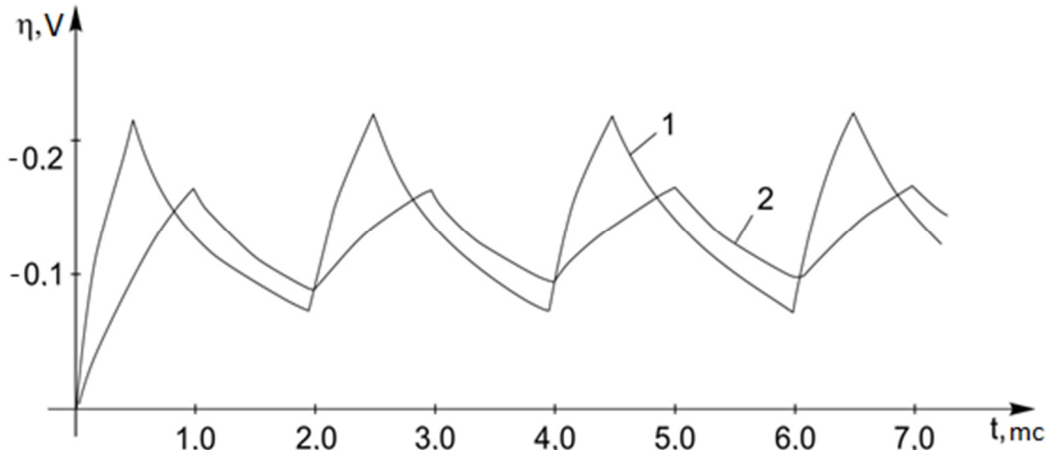


Рис. 2. Зміни перенапруги на катоді за період дії імпульсного струму:
1 - $f = 500$ Гц, $Q = 4$; 2 - $f = 500$ Гц, $Q = 2$.

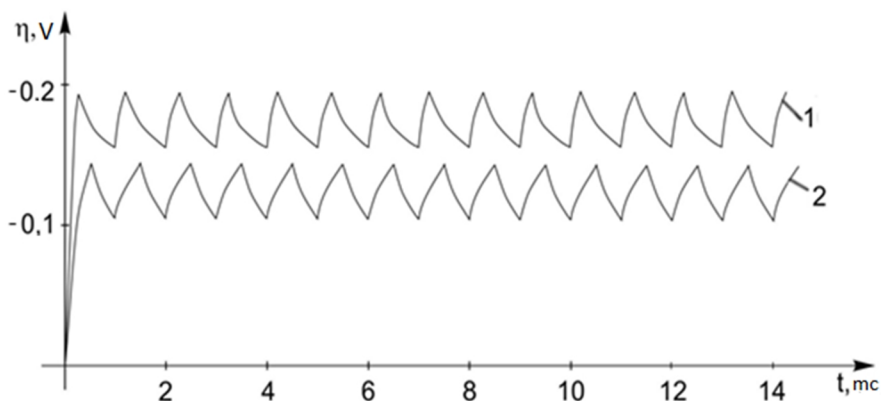


Рис. 3. Зміни перенапруги на катоді за період дії імпульсного струму:
1 – $f = 1000$ Гц, $Q = 4$; 2 – $f = 1000$ Гц, $Q = 2$.

Чим вище пересичення, тим більш дрібні зародки з більшою швидкістю виникають на катоді в момент імпульсу. Зв'язок між величиною перенапруги і розміром виникаючого кристалічного зародка [5] має такий вигляд:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V}{zF\eta_{кр}} \quad (2)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягнення; V – об'єм моля металу, що виділяється на катоді.

У формулу входить не повна перенапруга, а тільки її частина, пов'язана з процесом кристалізації, яка, на думку авторів [6], від загального значення становить близько:

$$\eta_{кр} \approx 0,1\eta_{общ} \quad (3)$$

Сильно нерівноважні процеси кристалізації, що призводять до формування дрібнокристалевої структури можна спостерігати так само в металургії в процесі гартування деталей або при високих швидкостях охолодження металів і сплавів, що знаходяться в рідкому стані, з можливістю формування в них метастабільних станів. У цьому випадку розмір критичного зародка, що утворюється в рідкій фазі, залежить від ступеня її переохолодження [7] наступним чином:

$$r_{кр} = \frac{2\gamma T_{кр}}{L\Delta T} \quad (4)$$

де γ – питома вільна поверхнева енергія; $T_{кр}$ – рівноважна температура кристалізації; L – прихована теплота кристалізації одиниці об'єму; ΔT – ступінь переохолодження розплаву.

Прирівнявши формули (2) і (4) і з огляду на те, що σ і γ чисельно рівні між собою, можна отримати залежність між перенапругою кристалізації на катоді відповідальним за розмір критичних зародків твердої фази що утворюється, і ступенем переохолодження розплаву, при якій утворюються кристалічні зародки такого ж розміру (5):

$$\Delta T = \frac{T_{кр} z F}{L V} \eta_{кр} \quad (5)$$

Визначивши часовий інтервал наростання перенапруги з осцилографічних кривих в момент дії імпульсу для різних режимів електроосадження було розраховано еквівалентну їм швидкість переохолодження розплаву. Проведені розрахунки показали, що критичним утворюваним зародкам (9 – 14 нм) при великих катодних перенапругах (0,4 –

0,5 В) відповідають швидкості охолодження $1 \cdot 10^5 \dots 3 \cdot 10^5$ К/с. При таких швидкостях охолодження, в разі гартування з рідкого або газоподібного стану метали і сплави характеризуються дрібнокристалевою структурою або її повною відсутністю (аморфний стан).

Згідно рентгеноструктурного аналізу на постійному струмі з залізо-нікелевих електролітів на катоді утворюються плівки з рівноважною, малодфектною структурою, розміри блоків мозаїки, якої становлять близько 250 – 280 нм [8]. Перехід до осадження імпульсним струмом, внаслідок нестаціонарності процесів зародження і росту кристалів, привів до зменшення розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) (рис. 4).

При частотах 1000 Гц для шпаруватостей 2 - 4 розміри блоків склали 180 – 200 нм, що можна порівняти з розмірами ОКР на постійному струмі. Зростання пересичення на катоді в результаті зниження частоти проходження імпульсів уніполярного струму до 30 – 100 Гц і збільшення паузи між ними ($Q = 16 - 32$) призводить до збільшення кількості центрів кристалізації на поверхні катода. Лінійний ріст зародків що утворилися через концентраційні обмеження іонами металів, що розряджаються і збіднення розчину

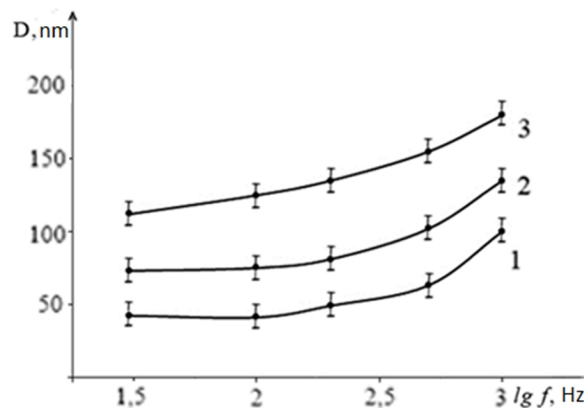


Рис. 4. Залежність зміни розмірів блоків мозаїки залізо-нікелевого сплаву від частоти:
1 - $Q = 32$; 2 - $Q = 16$; 3 - $Q = 4$.

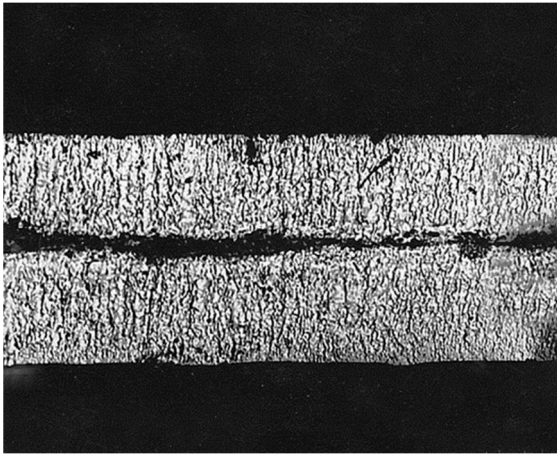


Рис. 5. Структура залізо-нікелевого сплаву в поперечному перерізі, обложеному уніполярним струмом частотою 1000 Гц.

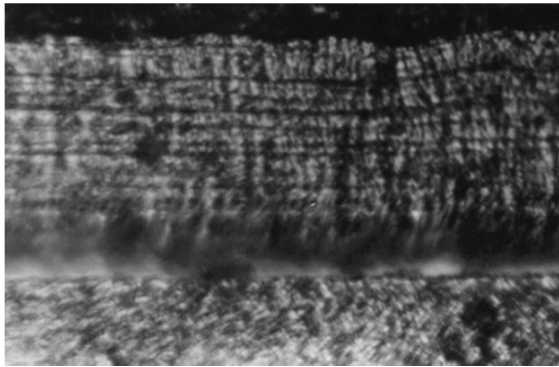


Рис. 6. Структура залізо-нікелевого сплаву в поперечному перерізі, що осаджується уніполярним струмом ($f = 100$ Гц, $Q = 32$).

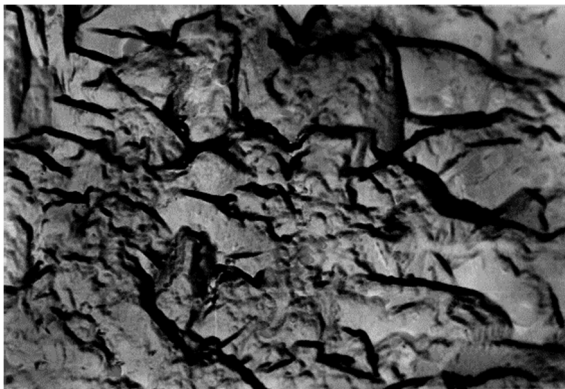


Рис. 7. Поверхня сплаву $Fe_{42,3}Ni_{57,7}$, отримана на постійному струмі.

іонами в навколишній зоні кристала, знижується. Це в свою чергу призводить до формування дрібнокристалевої структури, зі зменшення розмірів блоків до 40 – 60 нм.

В рамках класичної теорії нуклеації В.М. Козловим [9] були розраховані механізми утворення двомірних зародків в нормальному і некогерентному положенні відносно власної основи в залежності від величини перенапруги. Згідно з

розрахунками було встановлено, що починаючи з деякої перенапруги, що перевищує деяке критичне, стає можливим некогерентне зародкоутворення. Встановлений взаємозв'язок між кристалізаційним перенапруженням і середнім кутом розорієнтування субзерен, показав, що збільшення перенапруги виділення металу на катоді призводить до зростання кута розорієнтування. При цьому зменшується відстань між дислокаціями, що утворюють субзеренну границю, що повинно призводити до збільшення їх щільності в кристалі. Причину, що викликає появу дислокацій в ряді випадків є також відмінність в параметрах решітки зростаючих зародків. У місцях зрощення таких зародків появи дефектів, зокрема, дислокації грають роль компенсатора таких невідповідностей.

Для встановлення закономірностей і особливостей внутрішньої структури утворюваних металевих плівок в умовах нестационарного зародкоутворення, було досліджено за допомогою методів металографії та електронної мікроскопії. Металографічні дослідження торцевих шліфів електролітичних сплавів показали, що зі збільшенням пересичення (поляризації катода), при якому відбувається формування металевих плівок, змінюється характер їх зростання.

Нормальне зростання (щільноупакована грань розташовувалася по нормалі до поверхні основи) зародків спостерігався в покриттях, отриманих на постійному струмі при частотах 1000 Гц і більше (рис. 5).

При переході до осадження на імпульсному

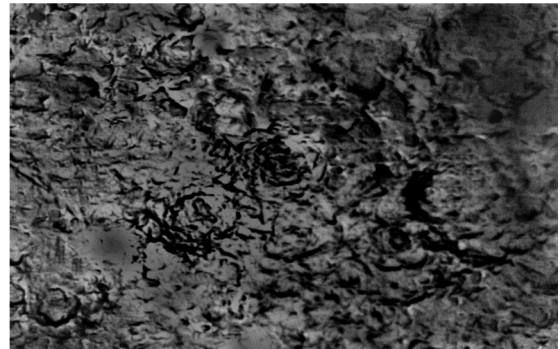


Рис. 8. Поверхня сплаву $Fe_{55,9}Ni_{44,1}$, отриманого імпульсним струмом ($f = 200$ Гц, $Q = 8$).



Рис. 9. Поверхня сплаву $Fe_{70,3}Ni_{29,7}$, отриманого імпульсним струмом ($f = 30$ Гц, $Q = 32$).

струмі в структурі плівок спостерігалася зміна характеру зростання кристалів. Внаслідок зменшення концентрації іонів в біякатодній області, а також протікання періодичних процесів, пов'язаних з виділенням водню і підключенням електроліту в прикатодній області, з подальшим утворенням гідроокисів і їх адсорбцією на гранях зростаючих кристалів, стовпчасте зростання пригнічувалося і переважаючим ставало пошарове зростання покриттів (рис. 6).

Нашарування, за даних умов, один на одного утворюваних двомірних зародків, формували багатшарову структуру або «пакет» зростання, товщина якого залежала від ступеня пересичення. У міру завершення розвитку даної будови по нормалі відбувалося його тангенціальне зростання уздовж поверхні катода. По досягненню даним «пакетом» краю катода процес утворення і зростання повторювався. Товщина шарів в покритті з ростом пересичення, змінювалася від 0,3 - 0,6 мкм до 0,05 - 0,1 мкм.

Періодичність процесів зростання приводила до формування на катоді кристалів, що складаються з безлічі субзерен шаруватого типу [10]. Електронно-мікроскопічні дослідження морфології поверхні за допомогою вугільних реплік свідчать про те, що при малих поляризаціях формуються сплави з чітко вираженою зерненою структурою (рис. 7), в якій зустрічаються кристаліти порівняно правильної форми.

Підвищення перенапруги призводить до того, що розміри кристалів зменшуються, їх форма змінюється, і вони являють собою фрагменти неправильної форми з гранями у формі ступенів, що свідчить про їх пошарове зростання (рис. 8).

Подальше збільшення перенапруги призводить до того, що фрагменти зерен подрібнюються настільки, що їх розміри стають порівнянні з розмірами блоків мозаїки (рис.9), структура характеризується високою дисперсністю з неявно

кристалічною структурою [11].

Дослідження субструктури металевих плівок показало, що з ростом пересичення щільність дислокацій зростає від 10^8 см^{-2} при малих перенапругах (0,05 - 1 В) до 10^{11} см^{-2} на «жорстких» режимах осадження (0,45 - 0,55). В покриттях, отриманих на постійному і уніполярному струмах частотою 1000 Гц, спостерігалася формування субзеренних границь полігонального типу, які склалися з низки крайових і сітки гвинтових дислокацій, що утворюють границі кручення, розорієтування фрагментів всередині зерен не перевищували $1^\circ - 2^\circ$. Усередині фрагментів мікродвійники і дефекти упаковки зустрічалися порівняно рідко. Основна маса структурних недосконалостей була зосереджена в міжзеренних областях.

Висновки

1 Нерівноважні процеси кристалізації, що протікають при нестационарному електролізі, і створювані ними величини і швидкості зміни пересичення на катоді в момент дії імпульсу струму, за своїм впливом на структуру сплаву еквівалентні тим швидкостям переохолодження, що виникають при надшвидкому охолодженні металів.

2. Зі збільшенням ступеня пересичення на фронті кристалізації механізм росту катодного покриття змінюється з нормального на тангенціальний.

Ганич Р.П. - старший викладач кафедри фізики;
Заблудовський В.О. - професор, доктор технічних наук, професор кафедри фізики;
Артемчук В.В. - доктор технічних наук, доцент, професор кафедри електрорухомого складу.

- [1] V.A. Zabudovsky, E.F. Shtapenko, V.S. Gribok, R.F.Ganich, A.N. Gulivets, M.V. Gadzhilov, Vliyanie skorosti peresyshcheniya na formirovaniye struktury elektroosazhdennykh plonok [Effect of supersaturation rate on the formation of the structure of electrodeposited films]. Proceedings of the IX National Conference on Crystal Growth NKRR - 2000, December 16-20, 2000 (Moscow, IC RAS). P. 505.
- [2] I.V. Sally, Kristallizatsiya pri sverkhbol'shikh skorostyakh okhlazhdeniya [Crystallization at very high cooling rates] (Naukova Dumka, Kiev, 1970).
- [3] A.V. Osipov, Physics and Chemistry of Materials Processing 5, 71 (1991).
- [4] K. Vetter, Electrochemical kinetics; trans. from German by Y.M. Kolotyrkin (Chemistry, Moscow, 1967).
- [5] N.A. Kostin, V.S. Kublanovskiy, V.A. Zabudovsky, Impul'snyy elektroliz [Pulse electrolysis] (Naukova Dumka, Kyiv, 1989).
- [6] V.V. Trofimenko, Yu.M. Loshkaryov, V.S. Kovalenko, Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR 277(5), 1181 (1976).
- [7] U. Weinhardt; trans. from English by O.V. Abramova, Introduction to the physics of metal crystallization (Mir, Moscow, 1967).
- [8] V.A. Zabudovsky, R.F.Ganich, A.D. Zabudovskaya, Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Seriâ Fizika, radioelektronika 6, 22 (2000).
- [9] V.M. Kozlov, Electrochemistry 17(9), 1319 (1981).
- [10] V.V. Povetkin, I.M. Kovenskiy, Metals 2, 108 (1982).

- [11] R.P. Ganich, V.O. Zabludovsky, V.V. Artemchuk, Struktura yelektrolítichnikh splavív Fe-Ni otrimanikh ímpul'snim strumom [Structure of electrolytic Fe-Ni alloys obtained by using pulse current]. Abstracts of the 76th International Practical Scientific Conference "Problems and Prospects of Railway Transport Development" 19-20 May 2016 (Dnipropetrovsk, 2016). P.75.

R.P. Ganich, V.O. Zabludovsky, V.V. Artemchuk

Structure of Iron-Nickel Coatings Obtained by Using Pulse Current

*Dnipro National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, Acad. V. Lazaryan st., 2
49010 Dnipro, Ukraine, art_vv@ukr.net*

The paper presents the research results concerning the structure of iron-nickel alloy films obtained with pulse unipolar current from an electrolyte solution. It is shown that under the conditions of unsteady electrocrystallization there are processes on the cathode that lead to the formation of highly nonequilibrium structures and the change in the growth nature of the coating from columnar to layer-by-layer one.

Keywords: non-stationary electrolysis, cathode overvoltage, layer growth, density of dislocations, blocks of mosaic.