

PACS numbers: 61.72.S-, 68.35.Fx, 68.55.Ln, 81.15.-z, 81.65.-b, 81.70.Jb, 82.80.Pv

Образование переходного диффузионного слоя «покрытие–подложка» при электрокристаллизации

Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина

*Днепропетровский национальный университет
железнодорожного транспорта им. Академика В. Лазаряна,
ул. Академика В. Лазаряна, 2,
49010 Днепропетровск, Украина*

Рассмотрено образование переходного диффузионного слоя «покрытие–подложка» при электрокристаллизации. Результаты микрорентгено-спектрального анализа показали, что толщина диффузионного слоя при электроосаждении никеля на медной подложке составила 1,5–3 мкм при изменении катодного потенциала от 0,1 до 0,3 В, а при электроосаждении цинка на медной подложке — 0,5–2 мкм при изменении потенциала от 0,2 до 0,4 В. В рамках модели несовпадающих сфер в теории упругости рассчитаны энергии, необходимые для встраивания адсорбированных атомов никеля и цинка в кристаллическую решётку медной подложки. Показано, что для систем, образующих твёрдые растворы Ni–Cu и Zn–Cu, энергии, необходимые для встраивания атомов никеля или цинка в кристаллическую решётку медной подложки, являются достаточными, но недостаточными для встраивания атомов в кристаллическую решётку вольфрамовой подложки, что подтверждается результатами микрорентгено-спектрального анализа.

Розглянуто утворення перехідного дифузійного шару «покряття–підложжя» при електрокристалізації. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що товщина дифузійного шару при електроосажденні нікелю на мідному підложжі склала 1,5–3 мкм при зміні катодного потенціалу від 0,1 до 0,3 В, а при електроосажденні цинку на мідному підложжі — 0,5–2 мкм при зміні потенціалу від 0,2 до 0,4 В. В межах моделю незбіжних сфер у теорії пружності розраховано енергії, необхідні для вбудовування адсорбованих атомів нікелю та цинку в кристалічну ґратницю мідного підложжя. Показано, що для систем, які утворюють тверді розчини Ni–Cu и Zn–Cu, енергії, що необхідні для вбудовування атомів нікелю чи цинку в кристалічну ґратницю мідного підложжя, є достатніми, але недостатніми для вбудовування атомів у кристалічну ґратницю вольфрамового підложжя, що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу.

The formation of transient diffusion layer at electrocrystallization in the transition 'coating-substrate' layer is considered. Results of the micro-X-ray spectral analysis show that depth of a diffusion layer at nickel electro-deposition on a copper substrate is equal to 1.5–3 μm at variation of cathodic potential from 0.1 to 0.3 V and is equal to 0.5–2 μm at zinc electrodeposition on a copper substrate at potential variation from 0.2 to 0.4 V. Within the scope of the model of not coinciding spheres in the elasticity theory, energies, which are necessary for introduction of the adsorbed atoms of nickel and zinc into a crystal lattice of a copper substrate, are calculated. As shown, for systems, which form solid Ni–Cu and Zn–Cu solutions, the energy required for embedding of nickel or zinc into the crystal lattice of the copper substrate is sufficient, but it is not sufficient to embed atoms into the crystal lattice of the tungsten substrate. It is confirmed by results of the micro-X-ray spectral analysis.

Ключевые слова: переходной диффузионный слой, катодный потенциал, электрокристаллизация, твёрдый раствор, микрорентгеноспектральный анализ.

(Получено 5 марта 2013 г.; окончат. вариант — 20 августа 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс образования новой фазы при электрокристаллизации представляет большой интерес в связи с возможностью управления формирующейся структурой. Именно начальные стадии электрокристаллизации влияют на формирование текстуры, размер кристаллитов, количество дефектов, а, следовательно, и на механические свойства электроосажденного покрытия [1, 2]. В частности, на коррозионную стойкость и адгезию в большей степени влияет переходной слой между подложкой и покрытием, структура которого полностью определяется начальными стадиями кристаллизации [3]. В связи с этим изучение начальных стадий кристаллизации представляет интерес как с теоретической, так и с практической стороны.

При электрокристаллизации с большими перенапряжениями на катоде наблюдается механизм прямого встраивания, когда каждый атом, находящийся на подложке, является центром роста новой фазы [4]. Кроме того, атомом может диффундировать в подложку [5], тем самым образуя диффузионный слой, который состоит из атомов подложки и атомов кристаллизуемого на подложке металла.

В большинстве работ, посвященных исследованию переходного слоя «покрытие-подложка», рассмотрено влияние термической обработки на взаимную диффузию [6–8]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о переходном слое, формирующемся непосредственно в процессе электрокристаллизации [9, 10].

В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований переходного слоя электролитических покрытий никеля и цинка на медной и вольфрамовой подложках, а также теоретические исследования возможности образования твердого раствора в этих системах.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Никелевые и цинковые покрытия получали с применением постоянного и униполярного импульсного токов. Для электроосаждения покрытий никеля и цинка использовали водные растворы электролитов: Ni_2SO_4 — 300 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л, Na_2SO_4 — 50 г/л, $\text{pH} = 6$, $T = 300 \text{ K}$ для никеля, и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 250, Na_2SO_4 — 75, $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ — 30, $\text{pH} = 4$, $T = 300 \text{ K}$ для цинка. Частота следования импульсов тока (f) изменялась от 30 до 1000 Гц. Скважность импульсов тока (Q — отношение периода к длительности импульса) изменялась от 2 до 32. Средняя плотность постоянного и импульсного токов (j) составляла $0,5\text{--}2 \text{ A/дм}^2$, что позволило изменять перенапряжение на катоде (η) в пределах $0,1\text{--}0,5 \text{ В}$ для никеля и $0,2\text{--}0,6 \text{ В}$ для цинка.

В качестве подложки при электроосаждении использовали пластины меди и вольфрама. Подложки подвергали механической и химической полировке. В качестве раствора для химической полировки использовали 5% раствор азотной кислоты. Химическая полировка уменьшала шероховатость и снимала наклеп, образовавшийся после механической полировки. Затем подложки обезжиривали в растворе венской извести для удаления травильного шлама и промывали в дистиллированной воде. Толщина осажденных покрытий составляла $20\text{--}50 \text{ мкм}$.

Катодное перенапряжение определяли из потенциодинамических вольт-амперных кривых, полученных с помощью потенциостата П-5827 М при линейной развертке потенциала $1\text{--}80 \text{ мВ/с}$. Измерения выполняли в электрохимической ячейке ЯСЭ-2. Электрохимический контакт между изучаемым электродом и электродом сравнения осуществляли через капилляр Лuggина. Значение электродного потенциала фиксировали относительно насыщенного хлорсеребряного электрода типа ЭВЛ-1МХ.

Измерения перенапряжения в импульсных режимах осаждения осуществляли на установке, обеспечивающей компенсацию омического падения напряжения в электролите. В целях защиты от электромагнитных наводок схема экранировалась сетчатым экраном. Ячейка заземлялась.

Регистрацию временных зависимостей тока и электродного потенциала производили с помощью двухлучевого осциллографа С1-55.

Химический состав переходного слоя «покрытие-подложка» определяли микрорентгеноспектральным анализом с помощью

растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02 с разрешающей способностью 5 нм. Анализу подвергали торцевые шлифы образцов подложки с осажденным покрытием, приготовленные по технологии полировки подложки (см. выше) с использованием на последнем этапе растворения обратных импульсов тока.

Для получения количественной оценки прочности сцепления (σ) покрытий с основой образцы были подвергнуты испытанию с помощью микротвердомера ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамиды в границу раздела «покрытие–подложка» на боковом шлифе [11].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ВСТРАИВАНИЯ АДАТОМОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ РЕШЕТКУ ПОДЛОЖКИ В ПЕРЕХОДНОМ СЛОЕ

Для экспериментальной проверки возможности встраивания адатомов в подложку нами был выполнен микрорентгеноспектральный анализ переходного слоя «покрытие–подложка». Сканирование выполнялось в направлении, перпендикулярном границе раздела «подложка–покрытие» с шагом 0,5 мкм. Область сканирования распространялась на 4–6 мкм от границы в ту и другую сторону, в зависимости от условий получения пленок. На рисунке 1 представлены фотографии поперечного сечения, на которых указаны пути сканирования.

Микрорентгеноспектральный анализ переходной области «покрытие–подложка» никелевых и цинковых пленок на медных подложках, характерные спектры которого представлены на рис. 2, показал, что при электроосаждении имеет место диффузионное взаимодействие между элементами покрытия и поверхностью основного металла. В результате чего никель в одном случае или цинк в другом случае диффундирует в основной металл, образуя переходной диффузионный слой, способствующий повышению прочности сцепления покрытий с подложкой.

Глубина проникновения и количество диффундированных атомов никеля и цинка в медь сильно зависят от условий электрокристаллизации. В первую очередь, при неизменном составе водного раствора электролита, проявляется зависимость от значений катодного потенциала, который определяется как средней плотностью тока, так и видом самого тока [1]. На рисунках 3 и 4 представлены графики зависимостей концентраций атомов никеля и цинка в переходной области «покрытие–подложка», полученных при различных условиях электрокристаллизации.

Исходя из полученных результатов видно, что при электрокристаллизации никеля и цинка на медной подложке происходит образование диффузионного слоя. При этом, в зависимости от условий

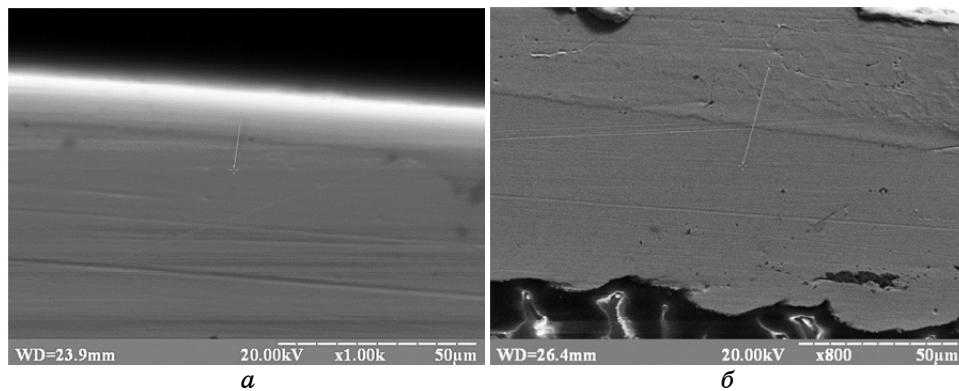


Рис. 1. Фотографии поперечного шлифа и пути сканирования переходного слоя «подложка–покрытие»: *a* — Ni–Cu, *б* — Zn–Cu.

кристаллизации, толщина диффузионного слоя никеля в меди составила 1,5–3 мкм при изменении катодного потенциала от 0,1 В до 0,3 В. Атомы цинка проникли на глубину 0,5–2 мкм медной подложки при изменении потенциала от 0,2 В до 0,4 В.

Рассмотренные системы Ni–Cu и Zn–Cu могут образовывать твердые растворы замещения [12]. Рассмотрим случай для двух металлов, которые не образуют твердые растворы, например, электрокристаллизацию никеля на подложке из вольфрама.

На рисунке 5 приведены результаты микрорентгеноспектрально-

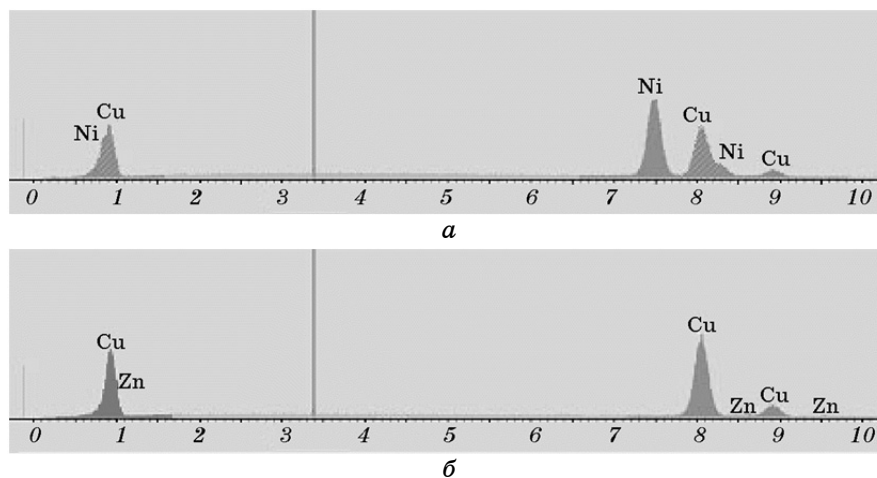


Рис. 2. Микрорентгеноспектральный анализ переходной области «покрытие–подложка» никелевых (*a*) и цинковых (*б*) покрытий на медных подложках.

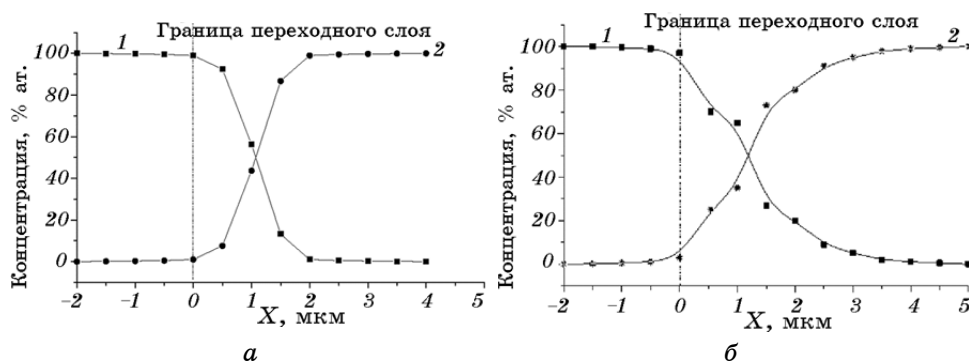


Рис. 3. Зависимость концентрации диффундирующего никеля (1) в медную подложку (2) от глубины проникновения при различных условиях кристаллизации: *a* — постоянный ток ($j = 0,5 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0,1 \text{ В}$), *б* — импульсный ток ($j = 0,5 \text{ А/дм}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 32$, $\eta = 0,3 \text{ В}$).

го анализа переходной области «покрытие–подложка» системы Ni–W, которые получены на расстоянии 0,5 мкм от границы раздела.

Из рисунка 5 видно, что данные спектры принадлежат чистым металлам без следов диффузного проникновения. Следовательно, система Ni–W при электрокристаллизации не образует переходную диффузионную область.

Проникновение атомов в подложку возможно по механизмам: диффузионному, по границам зерен и блоков и вакансионному с образованием твердых растворов. Это будет являться предметом наших дальнейших исследований.

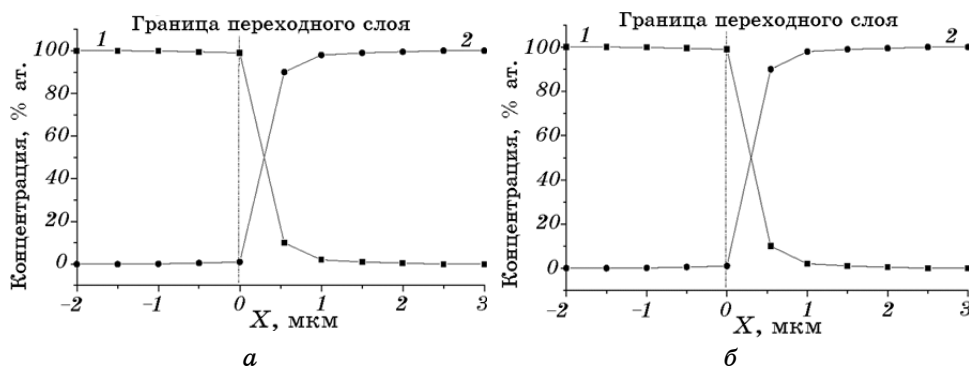


Рис. 4. Зависимость концентрации диффундирующего цинка (1) в медную подложку (2) от глубины проникновения при различных условиях кристаллизации: *a* — постоянный ток ($j = 1 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0,2 \text{ В}$), *б* — импульсный ток ($j = 1 \text{ А/дм}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 32$, $\eta = 0,4 \text{ В}$).

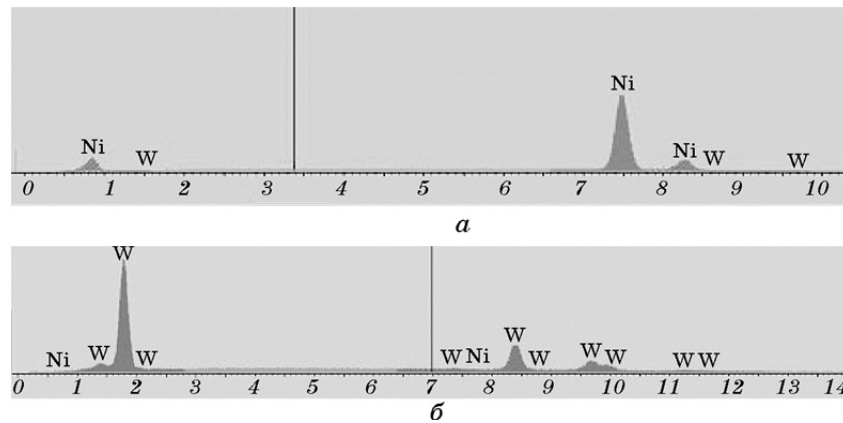


Рис. 5. Микрорентгеноспектральный анализ переходной области «покрытие–подложка» никелевых (а) и цинковых (б) покрытий на медных подложках.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ГРАНИЦЕ «ПОКРЫТИЕ–ПОДЛОЖКА»

Твердый раствор замещения в переходной области может образоваться, если энергия адсорбированного атома превышает энергию, необходимую для встраивания в кристаллическую решетку подложки. Полная энергия адсорбированного атома может быть определена из известного выражения [1]:

$$W_{\text{ад}} = ze\eta, \quad (1)$$

где z — валентность разряжаемого иона, e — элементарный заряд, η — перенапряжение на катоде.

Определение точного значения энергии, необходимой для встраивания адсорбированного атома в кристаллическую решетку подложки представляет довольно трудную задачу. В настоящее время существует ограниченное число таких методик. Ранее [13], согласно модели несовпадающих сфер в теории упругости, предложенной Мотом и Набарро [14], нами было получено выражение, которое позволяет рассчитать энергию, необходимую для встраивания адсорбированного атома в кристаллическую решетку подложки (W_s):

$$W_s = 8\pi^2 G_{\text{мат}} \left(\frac{r_{\text{ад}}^0}{r_{\text{мат}}^0} - 1 \right)^2 \frac{(r_{\text{мат}}^0)^6}{(r_{\text{ад}}^0)^3}, \quad (2)$$

где $G_{\text{мат}}$ — модуль сдвига матрицы, $r_{\text{ад}}^0$ и $r_{\text{мат}}^0$ — атомные радиусы чистых компонентов адатомов и матрицы. В таблице 1 приведены

ТАБЛИЦА 1. Результаты расчета энергии W_s для различных систем по формуле (2) и значения энергий адатомов, рассчитанные по формуле (1).

Система	Подложка	Покрытие	$r_{\text{мат}}^0$, Å	$r_{\text{ад}}^0$, Å	$G_{\text{мат}}$, ГПа	W_s , 10^{-20} Дж	η , В	$W_{\text{ад}}$, 10^{-20} Дж	σ , МПа
Zn–Cu	Cu	Zn	1,28	1,38	44–45,5	3,549	0,4	12,8	400
							0,2	6,4	230
Ni–Cu	Cu	Ni	1,28	1,24	44–45,5	0,7826	0,3	9,6	620
							0,1	3,2	300
							0,3	9,6	–
Ni–W	W	Ni	1,41	1,24	125	59,13	0,2	6,4	–
							0,1	3,2	–

результаты расчета энергии (W_s) для различных систем по формуле (2) и значения энергий адатомов, рассчитанные по формуле (1). Расчёты выполнены для температуры 300 К.

5. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Исследования электроосажденных покрытий никеля и цинка на медной подложке показали, что в переходном слое «покрытие-подложка» происходит образование диффузионного слоя, глубина которого увеличивается для системы Ni–Cu от 1,5 до 3 мкм при изменении катодного потенциала от 0,1 до 0,3 В и для системы Zn–Cu от 0,5 до 2 мкм при изменении катодного потенциала от 0,2 до 0,4 В. В то же время, при электрокристаллизации никеля на вольфрамовой подложке не происходит диффузия ни при каких значениях катодного потенциала.

Теоретические исследования возможности диффузии осаждаемых адатомов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, для систем, образующих твердые растворы Ni–Cu и Zn–Cu, энергии, необходимые для встраивания атомов никеля или цинка в кристаллическую решетку медной подложки, соответственно равны $0,7826 \cdot 10^{-20}$ Дж и $3,549 \cdot 10^{-20}$ Дж. В то же время энергии адатомов равны $3,2 \cdot 10^{-20}$ Дж ($\eta = 0,1$ В) и $9,6 \cdot 10^{-20}$ Дж ($\eta = 0,3$ В) для никеля и $6,4 \cdot 10^{-20}$ Дж ($\eta = 0,2$ В) и $12,8 \cdot 10^{-20}$ Дж ($\eta = 0,4$ В) для цинка (см. табл. 1). Как видно, энергии адатомов достаточно для встраивания в кристаллическую решетку подложки.

Для двойных систем, в которых не образуются твердые растворы, например Ni–W, энергия, необходимая для встраивания атомов никеля в кристаллическую решетку вольфрамовой подложки, рав-

на $59,13 \cdot 10^{-20}$ Дж, а максимальная энергия адатома равна $12,8 \cdot 10^{-20}$ Дж ($\eta = 0,4$ В) (см. табл. 1), что недостаточно для встраивания в кристаллическую решетку подложки.

Таким образом, результаты микрорентгеноспектрального анализа об образовании диффузионной области на границе переходного слоя «покрытие–подложка» систем, образующих твердые растворы (Ni–Cu, Zn–Cu), подтверждают результаты исследования адгезионной прочности. Результаты измерений показали, что с увеличением перенапряжения наблюдается увеличение глубины диффузионного слоя (рис. 3 и 4), что приводит к возрастанию адгезионной прочности (табл. 1). Для системы Ni–W, не образующей твердых растворов, адгезия отсутствует.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Костин, В. С. Кублановский, В. А. Заблудовский, *Импульсный электролиз* (Киев: Наукова думка: 1989).
2. В. В. Поветкин, И. М. Ковенский, *Структура электролитических покрытий* (Москва: Металлургия: 1989).
3. Г. Шульце, *Металлофизика* (Москва: Мир: 1971) (пер. с немецкого).
4. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* (New York: John Wiley and Sons: 2001).
5. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (New York: Kluwer Academic: 2002), vol. 1, 2.
6. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1978).
7. Б. А. Спиридонов, Ю. Н. Шалимов, *Способ получения прочносцепленных покрытий на основе никеля на металлических деталях*, Патент 2130091 России (С25D3/56) (Опубл. 10.05.1999, Бюл. № 11).
8. И. М. Ковенский, С. В. Скифский, В. В. Поветкин, *Способ получения прочносцепленных гальванических покрытий на металлах и сплавах* (Патент 2051205 России (С25D5/34) (Опубл. 27.12.1995, Бюл. № 8).
9. I. M. Kovenskii and V. V. Povetkin, *J. Hyperfine Interactions*, No. 52: 367 (1990).
10. В. М. Федосюк, О. И. Касютнич, *Металлофиз. новейшие технол.*, 19, № 10: 42 (1997).
11. Ю. П. Тарасенко, С. В. Поздняков, В. Г. Лютцау, *Физика и химия обработки материалов*, 4, № 2: 97 (1991).
12. А. Е. Вол, *Строение и свойства двойных металлических систем* (Москва: МИСиС: 1959).
13. Е. П. Штапенко, *Фізика і хімія твердого тіла*, 8, № 2: 422 (2007).
14. N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, *Proc. Phys. Soc.*, 52: 86 (1940).

REFERENCES

1. N. A. Kostin, V. S. Kublanovskiy, V. A. Zabudovskiy, *Impul'snyy Elektroliz* (Kiev: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
2. V. V. Povetkin, I. M. Kovenskii, *Struktura Elektroliticheskikh Pokrytiy*

- (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
3. G. Schulze, *Metallofizika* (Moscow: Mir: 1971) (in Russian translation).
 4. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* (New York: John Wiley and Sons: 2001).
 5. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (New York: Kluwer Academic: 2002), vol. 1, 2.
 6. B. S. Bokshtein, *Diffuziya v Metallakh* (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
 7. B. A. Spiridonov and Yu. N. Shalimov, *Sposob Polucheniya Prochnostseplennykh Pokrytiy na Osnove Nikelya na Metallicheskih Detalyakh*, Patent 2130091 Russia (C25D3/56) (Publ. 10.05.1999, Bul. No. 11) (in Russian).
 8. I. M. Kovenskiy, S. V. Skifskiy, and V. V. Povetkin, *Sposob Polucheniya Prochnostseplennykh Gal'vanicheskikh Pokrytiy na Metallakh i Splavakh*, Patent 2051205 Russia (C25D5/34) (Publ. 27.12.1995, Bul. No. 8) (in Russian).
 9. I. M. Kovenskii and V. V. Povetkin, *J. Hyperfine Interactions*, No. 52: 367 (1990).
 10. V. M. Fedosyuk, O. I. Kasyutich, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 19, No. 10: 42 (1997) (in Russian).
 11. Yu. P. Tarasenko, S. V. Pozdnyakov, V. G. Lyuttsau, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, 4, No. 2: 97 (1991) (in Russian).
 12. A. E. Vol, *Stroenie i Svoystva Dvoynnykh Metallicheskih Sistem* (Moscow: MISiS: 1959) (in Russian).
 13. E. P. Shtapenko, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, 8, No. 2: 422 (2007) (in Ukrainian).
 14. N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, *Proc. Phys. Soc.*, 52: 86 (1940).