

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.Dv, 68.35.Fx, 68.35.Rh, 68.55.A-, 68.55.J-, 68.55.Nq, 81.15.Pq

Структурообразование микрослоистых никелевых покрытий, полученных программно-управляемым током

В. В. Титаренко, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко,
И. В. Титаренко, С. А. Гришечкин

*Днепровский национальный университет
железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна,
ул. Академика Лазаряна, 2,
49010 Днепр, Украина*

Анализ результатов исследования влияния режимов осаждения на катодный выход по току, текстуру, тонкую структуру, структуру роста в попечном сечении и микротвёрдость никелевых покрытий позволил установить режимы программно-управляемого тока (плотность чередующихся ступеней электрического тока, а также их длительность), при которых наблюдается формирование микрослоистых структур никелевых покрытий. Показано, что чередование ступеней постоянного тока плотностью от предельно допустимой по качеству осаждаемого покрытия до предельного по диффузии позволяет увеличить выход по току металла, получать покрытия с уменьшенными внутренними напряжениями, ярко выраженной аксиальной текстурой, повысить микротвёрдость и увеличить скорость осаждения никелевых покрытий. Исследована кинетика зародышеобразования и роста никелевых покрытий, полученных программно-управляемым током.

Ключевые слова: программно-управляемый ток, микрослоистая структура роста, тонкая структура, выход по току, скорость зародышеобразования, скорость роста никелевых покрытий.

Corresponding author: Valentyna Vasylivna Tytarenko
E-mail: dudkina2@ukr.net

*Dnipro National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, 2
Academician Lazaryan Str., UA-49010 Dnipro, Ukraine*

Citation: V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, I. V. Tytarenko, and
S. A. Grishechkin, Structuring of Micro-Layered Nickel Coatings Obtained by
Program-Controlled Current, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 3: 351–362 (2020)
(in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.03.0351](https://doi.org/10.15407/mfint.42.03.0351).

Аналіз результатів дослідження впливу режимів осадження на катодний вихід за струмом, текстуру, тонку структуру, структуру росту у поперечному перерізі і мікротвердість нікелевих покріттів дозволив встановити режими програмно-керованого струму (густину сходинок електричного струму, що чергаються, а також їх тривалість), при яких спостерігається формування мікрошаруватих структур нікелевих покріттів. Показано, що чергування сходинок постійного струму густиною від гранично допустимої за якістю покриття, що осаджується, до граничного за дифузією дозволяє збільшити вихід за струмом металу, отримувати покріття з зменшеними внутрішніми напругами, яскраво вираженою аксіальною текстурою, підвищити мікротвердість і збільшити швидкість осадження нікелевих покріттів. Досліджено кінетику зародкоутворення і росту нікелевих покріттів, отриманих програмно-керованим струмом.

Ключові слова: програмно-керований струм, мікрошарувата структура росту, тонка структура, вихід за струмом, швидкість зародкоутворення, швидкість росту нікелевих покріттів.

An analysis of the results of studying of the deposition regimes influence on the cathode current efficiency, texture, fine structure, cross-sectional growth structure and microhardness of nickel coatings made it possible to establish program-controlled current modes (density of variable steps of electric current, as well as their duration), at which formation is observed a micro-layered structure of nickel coatings. As shown, the cycling of DC steps with a density from the maximum allowable quality of the deposited coating to the maximum on diffusion allows increasing the current efficiency of the metal, obtaining coatings with reduced internal tensions and pronounced axial texture, increasing a microhardness and a deposition rate of nickel coatings. The kinetics of nucleation and growth of nickel coatings obtained by program-controlled current is studied.

Key words: program-controlled current, micro-layered growth structure, fine structure, current efficiency, nucleation rate, growth rate of nickel coatings.

(Получено 26 октября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при электроосаждении металлов группы железа на катоде выделяется водород [1]. В ряде работ указано на то, что при электроосаждении никелевых покрытий на постоянном токе выделяющийся водород может внедряться в кристаллическую решетку металла, образуя пересыщенный твердый раствор внедрения водорода в никеле [2, 3]. Осаджение покрытий в импульсном режиме происходит при более высоких плотностях тока и соответствующих им потенциалах, при которых выделение водорода увеличивается [4–6]. Высокая скорость изменения катодного перенапряжения,

как и значительный отрицательный потенциал формирования покрытия не являются достаточными условиями для перехода от крупнокристаллических к нанокристаллическим покрытиям. Более важную роль при этом играет включающийся в кристаллическую решетку водород, который, как можно предположить, способствует сохранению возникающих неравновесных структур, затрудняющих кристаллизационные процессы в результате образования пассивной пленки.

В связи с этим представляет интерес применение программно-управляемого тока для осаждения покрытий со слоистым типом кристаллической структуры, уменьшенным количеством поверхностных дефектов, как и для предотвращения растрескивания покрытий и увеличения скорости их осаждения.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Электроосаждение никелевых покрытий проводили из сульфатного электролита никелирования следующего состава: $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 300 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 50 г/л, при pH-5 и температуре 293–298 К.

Для осаждения покрытий использовали программно-управляемый ток чередующейся плотности (j) 100 и 1000 А/м² длительностью $t_1 = 300$ с (I ступень, рис. 1) и $t_{II} = 30$ с (II ступень, рис. 1) соответственно. Для сопоставления были получены никелевые покрытия из того же водного раствора электролита с помощью постоянно-го тока плотностью 100 и 1000 А/м².

Микроструктуру пленок никеля исследовали с помощью оптического микроскопа «МИМ-8М». Особое внимание было уделено исследованию структуры пленок в поперечном сечении. Торцевыешлифы для металлографических исследований получали механической полировкой. Для выявления структуры поперечного сечения пленки никеля химически травились в 50% растворе азотной кислоты в течение 10–15 с. Выход по току (ВТ) определяли по результатам сопоставления гравиметрических измерений массы осажденного металла с количеством электричества, прошедшего через границу раздела фаз. Микротвердость (H_μ) покрытия измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,196 Н. Для исследования фазового состава и тонкой структуры пленок никеля использовали рентгеновское оборудование — дифрактометр ДРОН-2.0 с применением сцинтилляционной регистрации рентгеновских лучей. Съемка для определения фазового состава никелевых пленок осуществлялась в монохроматизированном CoK_α -излучении. Среднюю величину блоков мозаики (D) и микроискажений ($\Delta a/a$) определяли методом аппроксимации [7]. В качестве эталона применяли отожженный никель. Плотность дислокаций (ρ) оценивалась

по истинному физическому уширению дифракционной линии. Период кристаллической решетки (*a*) определяли по видимому максимуму дифракционной линии, с учетом ее ширины и поправки на геометрию съемки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из результатов исследований, для нанесения никелевых покрытий общей толщиной 20–30 мкм была разработана программа управляемого тока, схема которой приведена на рис. 1. За период действия программы 330 с плотность постоянного тока изменяется от 100 до 1000 А/м², при этом поочередно осаждаются микрослои никелевого покрытия толщинами $\geq 0,8$ и 0,4 мкм соответственно.

Выбор средней плотности тока по процессу и длительность чередующихся ступеней электрического тока обусловлен качеством покрытий. Известно, что допустимая по качеству покрытия плотность тока для никелирования в сернокислом электролите ≥ 80 –100 А/м² [4, 8]. При этих плотностях тока для данного водного раствора электролита не вступают в силу концентрационные ограничения, т.е. не наблюдается «подгар» пленок.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава (рис. 2) свидетельствуют о том, что в никелевых покрытиях образуются одиночные покрытия с ГЦК-решеткой. Гидриды никеля не устойчи-

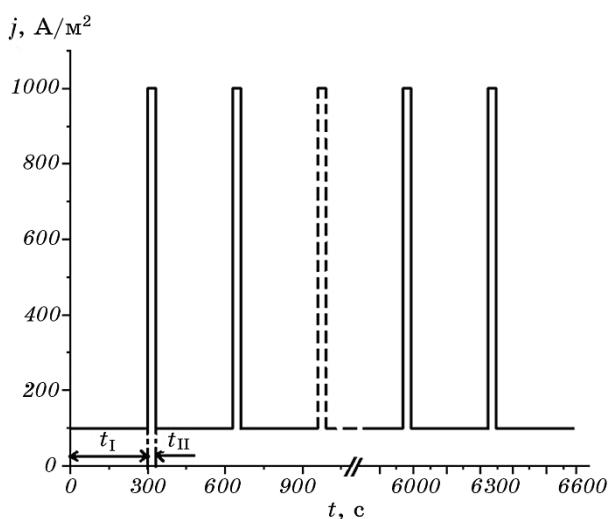


Рис. 1. Схема программируемого тока.

Fig. 1. Programmable current scheme.

вы и разлагаются при незначительном повышении температуры выше 0°C на Ni и H₂, поэтому в покрытиях соединения водорода с металлом (гидриды и гидроксиды) рентгенографическим методом не обнаруживаются [9, 10]. На дифрактограммах образцов никелевого покрытия, осажденных при плотности тока 100 A/m² (рис. 2, б) наблюдается уменьшение интенсивности линии (200) и увеличение интенсивности линии (111) по сравнению с эталоном (рис. 2, а), что свидетельствует о формировании в покрытии ярко выраженной аксиальной текстуры типа [111].

На дифрактограммах образцов, осажденных при плотности тока 1000 A/m² (рис. 2, в), наблюдается перераспределение интенсивности дифракционных максимумов (111) и (220), а для образцов, осажденных с помощью программного тока (рис. 2, г), эти изменения наблюдаются еще в большей степени. Ретикулярная плотность атомов плоскости (111) уменьшается, наиболее интенсивный дифрак-

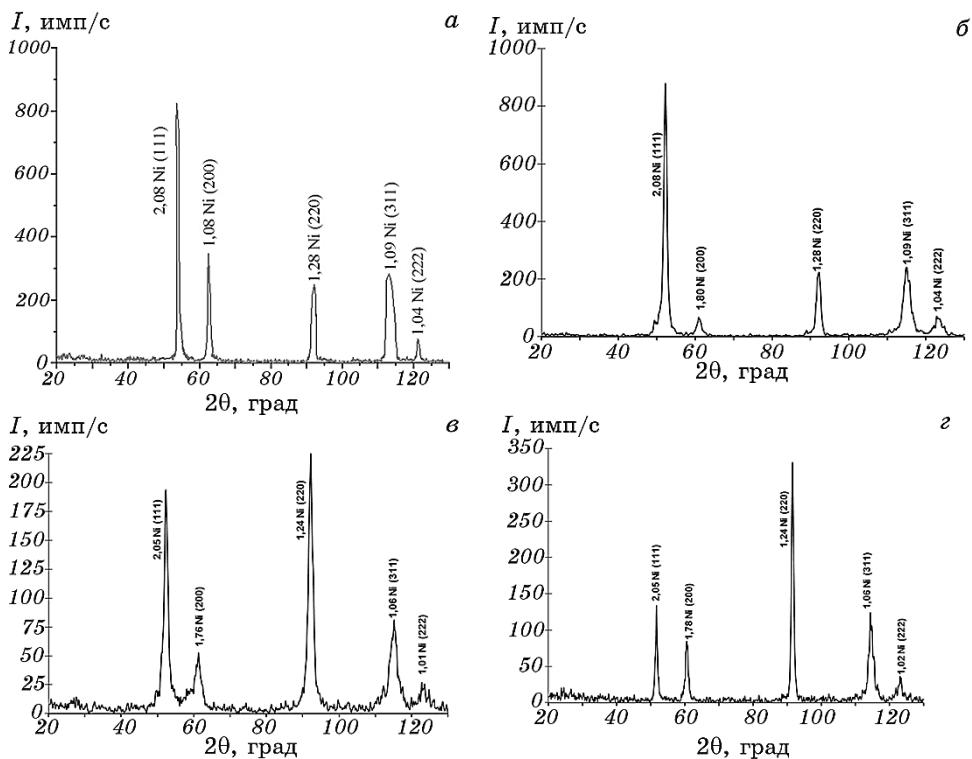


Рис. 2. Дифрактограммы: эталон (а); постоянный ток $j = 100 \text{ A/m}^2$ (б); постоянный ток $j = 1000 \text{ A/m}^2$ (в); программируемый ток (г).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns: standard (a); direct current $j = 100 \text{ A/m}^2$ (б); direct current $j = 1000 \text{ A/m}^2$ (в); program-controlled current (г).

ционный максимум на дифрактограммах таких образцов соответствует линии (220), что свидетельствует о формировании в покрытии электролитического никеля аксиальной текстуры типа [110] (рис. 2, *г*).

В таблице 1 представлены результаты исследований тонкой структуры никелевых покрытий. Исследования показали, что при электроосаждении никеля на постоянном токе плотностью 100 и 1000 А/м² период кристаллической решетки имеет значения меньше эталонного ($a_0 = 0,3524$ нм) (см. табл. 1). При применении программно-управляемого тока наблюдается увеличение периода кристаллической решетки до 0,3528 нм. Такое увеличение a может быть вызвано содержанием около 1 ат.% водорода [8]. Судя по величинам параметра решетки микронапряжения в никелевых покрытиях, полученных на постоянном токе плотностью 100 и 1000 А/м², являются напряжениями растяжения, а в покрытиях, осажденных программно-управляемым током — напряжениями сжатия.

Для выяснения причин, вызвавших изменения тонкой структуры покрытий, проведены исследования влияния параметров режима осаждения на величину катодного потенциала и выход никеля по току. Из результатов исследования катодных вольт-амперных зависимостей, полученных в сернокислом электролите никелирования [11], следует, что с увеличением плотности тока от 100 и 1000 А/м² наблюдается сдвиг катодного потенциала в электроотрицательную область, а катодное перенапряжение увеличивается от 0,19 до 0,52 В. Изменение катодного потенциала приводит к перераспределению парциальных составляющих токов восстановления никеля и водорода. При этом газовыделение на катоде также увеличивается, а выход металла по току уменьшается (см. табл. 1). Оценка концентрации водорода, выделяющегося на катоде, по выходу никеля по току свидетельствует о том, что в процессе осаждения на постоянном токе плотностью 1000 А/м² выход по току водо-

ТАБЛИЦА 1. Влияние режимов электроосаждения на тонкую структуру никелевых пленок.

TABLE 1. Influence of electrodeposition modes on the fine structure of nickel films.

Режим электроосаждения	j , А/м ²	a , нм	D , нм	$\rho \cdot 10^{10}$, см ⁻²	$\Delta a/a, \times 10^{-3}$	ВТ, %	H_μ , МПа
Постоянный ток	100	0,3518	92	7	-1,7	89	1850
	1000	0,3515	63	18	-2,6	49	4700
Программно-управляемый ток	100,	0,3528	76	12	+1,1	85	4300
	1000						

рода 4 раза превышает количество водорода, выделяющегося при плотности тока 100 A/m^2 .

Водород, выделяющийся в большом количестве на катоде, может, как внедряясь в кристаллическую решетку металла (не только в октаэдрические, но и в тетраэдрические поры), образуя пересыщенный твердый раствор внедрения водорода (период решетки больше эталонного), так и, группируясь в молекулы, образовывать поверхностные дефекты в виде заросших водородных пузырьков (питтингов) [4, 8–10]. Исследования структуры покрытий, полученных при плотности тока 1000 A/m^2 , свидетельствуют о том, что на поверхности покрытия наблюдаются вздутия, по форме напоминающие заросшие пузырьки газа (рис. 3, б), представляющие собой поверхностные дефекты. Из рисунка 3, а, б видно, что заросшие водородные пузырьки являются концентраторами внутренних напряжений, что приводит к образованию трещин в покрытиях. Уменьшение внутренних напряжений никелевых покрытий, полученных программно-управляемым током, приводит к формированию более сглаженного рельефа поверхности без поверхностных дефектов, трещиноватость никелевых поверхностей отсутствует

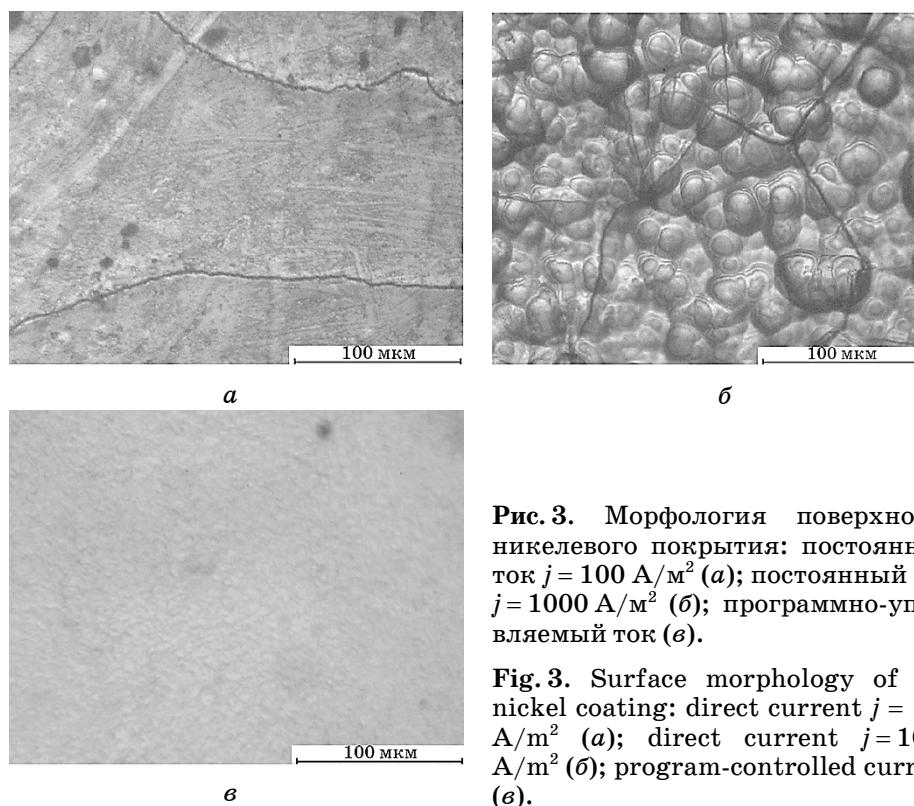


Рис. 3. Морфология поверхности никелевого покрытия: постоянный ток $j = 100 \text{ A/m}^2$ (а); постоянный ток $j = 1000 \text{ A/m}^2$ (б); программируемый ток (в).

Fig. 3. Surface morphology of the nickel coating: direct current $j = 100 \text{ A/m}^2$ (a); direct current $j = 1000 \text{ A/m}^2$ (b); program-controlled current (c).

(рис. 3, в).

Процесс катодного восстановления никеля на постоянном токе из сульфатного электролита сопровождается выделением водорода, который адсорбируясь на всей поверхности катода, пассивирует ее. Это приводит к подавлению роста кристаллических зародышей и соответственно уменьшению размеров блоков мозаики. Структурные изменения сказываются на механических свойствах осаждаемых покрытий. При постоянном токе 1000 A/m^2 микротвердость достаточно большая, плотность дислокаций имеет наибольшее значение, блоки мозаики — минимальное (см. табл. 1). Это связано, по-видимому, с большой концентрацией водорода в покрытиях, внедрение которого вызвало существенное увеличение внутренних напряжений, что привело к растрескиванию покрытий. Уменьшение концентрации водорода, выделяющегося на катоде, при осаждении программно-управляемым током, повышает подвижность дислокаций, величина плотности дислокаций снижается, уменьшаются внутренние напряжения, микротвердость (см. табл. 1).

Исследования торцевых шлифов никелевых покрытий (рис. 4) показали, что на постоянном токе были получены покрытия со столбчатым типом кристаллической структуры, которая представляет собой кристаллиты с ярко выраженной аксиальной текстурой [111] для покрытий, полученных на постоянном токе плотностью 100 A/m^2 (рис. 4, а), и текстурой [110] для покрытий, полученных на постоянном токе плотностью 1000 A/m^2 (рис. 4, б). Уменьшение сечения столбиков от 4 до 0,7 мкм при увеличении плотности тока соответственно от 100 до 1000 A/m^2 свидетельствует о более неравновесных условиях электрокристаллизации.

Формирование столбчатой кристаллической структуры связано с начальными стадиями электрокристаллизации, при которых образовавшиеся в момент включения тока зародыши начинают расти посредством взаимного «выклинивания». Дальнейший рост столбов происходит без образования новых центров, а послойным присоединением адсорбированных атомов, поступающих из двойного электрического слоя. Данные условия кристаллизации способствуют высокой нормальной скорости разрастания кристаллитов в направлении, перпендикулярном к подложке [5, 6, 8].

Из фотографии микроструктуры торцевого шлифа видно, что покрытия, осажденные по программе (рис. 4, в), имеют слоистую структуру роста в поперечном сечении, что вызвано пассивирующим действием адсорбированного водорода на поверхность формирующегося покрытия за время действия тока плотностью 1000 A/m^2 (рис. 4, в).

Теоретические и экспериментальные исследования кинетики зарождения и роста поверхностных зародышей [12] показали (табл. 2), что начальные стадии формирования структуры и механизм ро-

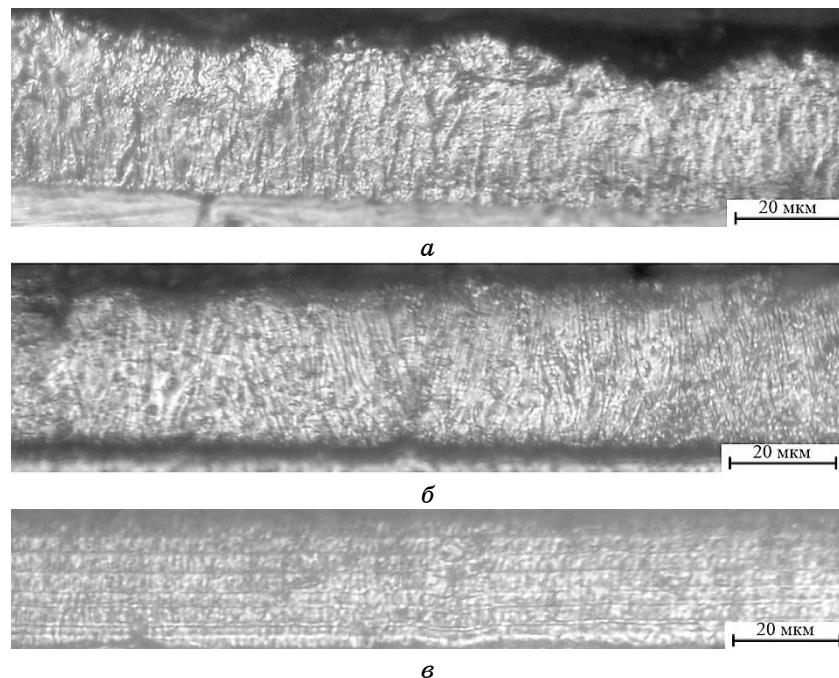


Рис. 4. Структура никелевого покрытия в поперечном сечении: постоянный ток $j = 100 \text{ A/m}^2$ (а); постоянный ток $j = 1000 \text{ A/m}^2$ (б); программируемый ток (в).

Fig. 4. The structure of the nickel coating in cross section: direct current $j = 100 \text{ A/m}^2$ (a); direct current $j = 1000 \text{ A/m}^2$ (б); program-controlled current (в).

ста пленок [6] определяются режимом электроосаждения. Так, с увеличением катодного перенапряжения от 0,19 до 0,52 В, при увеличении плотности тока от 100 и 1000 A/m^2 , скорость зарождения кристаллических зародышей (J) увеличивается в 15–20 раз, а скорость роста (v) — в 3 раза. Покрытия становятся более мелкокристаллическими, о чем свидетельствует уменьшение размеров блоков мозаики (см. табл. 1).

При формировании столбчатой структуры пленок никеля водород в атомарной форме, выделяющийся в процессе осаждения на катоде, выходит по межкристаллитным границам на свободную поверхность, молизуется, образуя поверхностные дефекты в виде заросших водородных пузырьков, в результате увеличиваются внутренние напряжения и в покрытиях образуются трещины (рис. 3, а, б).

При изменении плотности тока от предельно допустимой по качеству осаждаемого покрытия до предельного по диффузии формируется микрослоистая структура, состоящая из чередующихся

ТАБЛИЦА 2. Зависимости скоростей зародышеобразования и роста никелевых покрытий от режимов электроосаждения.

TABLE 2. Dependences of both the rate of nucleation and the rate of growth of nickel coatings on the deposition modes.

Режим электроосаждения	j , A/m ²	η_{kp} , мВ	J_{teor} , м ⁻² ·с ⁻¹	J_{teor} , м ⁻² ·с ⁻¹	v_{teor} , м/с	v_{eks} , м/с
Постоянный ток	100	19	$1,2 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	$0,2 \cdot 10^{-8}$	$0,3 \cdot 10^{-8}$
	1000	52	$2,2 \cdot 10^{12}$	$3,9 \cdot 10^{13}$	$0,6 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-8}$
Программно-управляемый ток	100,	21	$2,6 \cdot 10^{11}$	$5,4 \cdot 10^{12}$	$0,3 \cdot 10^{-8}$	$0,5 \cdot 10^{-8}$
	1000					

микрослоев никеля толщиной $\geq 0,8$ и $0,4$ мкм соответственно. За время осаждения на постоянном токе как плотностью 100 А/м², так и плотностью 1000 А/м², внутренние напряжения в микрослоях покрытия не успевают нарастать, а водород, находящийся в вакансиях, задерживается слоем пассивной пленки и растущим слоем никеля, и в большем количестве содержится в покрытии.

Таким образом, варьированием величины плотности тока и его длительности за период действия программы можно управлять кинетикой зарождения и роста кристаллитов, а, следовательно, структурой и свойствами покрытия в целом.

4. ВЫВОДЫ

1. Применение программно-управляемого тока позволяет управлять формированием тонкой структуры и структуры роста в попечном сечении покрытий. При изменении плотности тока от предельно допустимой по качеству осаждаемого покрытия до предельного по диффузии формируется микрослоистая структура с ярко выраженной аксиальной текстурой типа [110].
2. Формирование микрослоистой структуры программно-управляемым током вызвано пассивирующим действием адсорбированного водорода, содержание которого в никелевом покрытии составляет около 1 ат. %.
3. Программный ток позволяет: получать покрытия с уменьшенными внутренними напряжениями, улучшенными механическими свойствами, а также увеличить скорость осаждения никелевых покрытий в 1,5–1,6 раза.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Поветкин, И. М. Ковенский, *Структура электролитических*

- pokrytiy* (Москва: Металлургия: 1989).
2. Ю. М. Полукаров, З. В. Семенова, *Электрохимия*, **4**: 568 (1968).
 3. Ю. М. Полукаров, З. В. Семенова, *Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов* (Москва: Наука: 1969).
 4. Н. А. Костин, В. С. Кублановский, В. А. Заблудовский, *Импульсный электролиз* (Киев: Наукова думка: 1989).
 5. V. A. Zabludovsky and E. F. Shtapenko, *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, **75**, No. 5: 203 (1997).
 6. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Титаренко, В. С. Краева, А. М. Афанасов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 1: 27 (2019).
 7. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Растворгувєв, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
 8. В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, В. В. Титаренко, *Программный импульсный электролиз металлов и композиционных материалов* (Saarbrücken: Lambert Academic Publishing: 2019).
 9. В. А. Заблудовский, *Электрохимия*, **21**, № 7: 874 (1985).
 10. В. А. Заблудовский, В. С. Абдулин, Н. А. Костин, *Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью* (Москва: МДНТП: 1979).
 11. V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, and E. Ph. Shtapenko, *Inorganic Materials: Applied Research*, **10**, No. 3: 589 (2019).
 12. В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 6: 757 (2010).

REFERENCES

1. V. V. Povetkin and I. M. Kovenskiy, *Struktura Elektroliticheskikh Pokrytiy* (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
2. Yu. M. Polukarov and Z. V. Semenova, *Elektrokhimiya*, **4**: 568 (1968) (in Russian).
3. Yu. M. Polukarov and Z. V. Semenova, *Elektrokhimicheskie Protsessy pri Elektroosazhdennii i Anodnom Rastvorenii Metallov* (Moscow: Nauka: 1969) (in Russian).
4. N. A. Kostin, V. S. Kublanovskiy, and V. A. Zabludovskiy, *Impulsnnyy Elektroliz* (Kyiv: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
5. V. A. Zabludovsky and E. F. Shtapenko, *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, **75**, No. 5: 203 (1997).
6. E. F. Shtapenko, V. A. Zabludovskiy, V. V. Titarenko, V. S. Kraeva, and A. M. Afanasov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 1: 27 (2019) (in Russian).
7. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* (Moscow: MISiS: 1994) (in Russian).
8. V. A. Zabludovskiy, E. F. Shtapenko, and V. V. Titarenko, *Programmnyy Impulsnnyy Elektroliz Metallov i Kompozitsionnykh Materialov* (Saarbrücken: Lambert Academic Publishing: 2019) (in Russian).
9. V. A. Zabludovskiy, *Elektrokhimiya*, **21**, № 7: 874 (1985) (in Russian).
10. V. A. Zabludovskiy, V. S. Abdulin, and N. A. Kostin, *Navodorozhivanie Metallov i Borba s Vodorodnoy Khrupkostyu* (Moscow: MDNTP: 1979)

- (in Russian).
11. V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, and E. Ph. Shtapenko, *Inorganic Materials: Applied Research*, **10**, No. 3: 589 (2019).
 12. V. A. Zabludovskiy and V. V. Dudkina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 6: 757 (2010) (in Russian).