

P. 3361 / 69

# MECHANIKA z. 38

JERZY TYMOWSKI

KRYSTALIZACJA STOPOWYCH POWŁOK ELEKTROLITYCZNYCH  
MIEDŹ — CYNK, OSADZANYCH Z KĄPIELI CYJANKOWEJ  
W WARUNKACH STAŁEGO POTENCJAŁU ELEKTRODY

25 -LECIE

POLITECHNIKI  
ŚLĄSKIEJ

P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A  
ZESZYT NAUKOWY Nr 256 — GLIWICE 1969

## SPIS TREŚCI

	Str.
1. WSTĘP . . . . .	3
2. WSPÓLCZESNY STAN ZAGADNIENIA . . . . .	5
3. PROGRAM PRACY . . . . .	11
4. BADANIA WŁASNE . . . . .	13
4.1. Materiały i metodyka badań . . . . .	13
4.2. Podstawowe charakterystyki procesów elektrochemicznych	20
4.3. Krystalizacja powłok miedzi . . . . .	30
4.4. Krystalizacja powłok stopowych . . . . .	36
4.4.1. Krystalizacja powłoki w okresie początkowym . . . . .	37
4.4.2. Znaczenie granic ziarn dla tworzenia zarodków . . . . .	45
4.4.3. Tworzenie się struktury w grubszych powłokach . . . . .	46
5. DYSKUSJA WYNIKÓW . . . . .	52
6. WNIOSKI . . . . .	67
LITERATURA . . . . .	70
ATLAS	



P.3361 | 69

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 256

JERZY TYMOWSKI

**KRYSTALIZACJA STOPOWYCH POWŁOK ELEKTROLITYCZNYCH  
MIEDŹ — CYNK, OSADZANYCH Z KĄPIELI CYJANKOWEJ  
W WARUNKACH STAŁEGO POTENCJAŁU ELEKTRODY**

PRACA HABILITACYJNA Nr 93

**REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH  
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**

*Fryderyk Staub*

**REDAKTOR DZIAŁU**

*Ryszard Gryboś*

**SEKRETARZ REDAKCJI**

*Witold Gużkowski*

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej

Gliwice, ul. M. Strzody 18

PJ 220/69

---

Nakł. 100+180 Ark. wyd. 4,84 Ark. druk. 6,62 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 70 g  
Oddano do druku 25. 6. 1969 Podpis. do druku 15. 9. 1969 Druk ukoń. w listopadzie 1969  
Zam 1609 25. 6. 1969 O-23 Cena zł 6,-

---

**Skład, fotokopie, druk i oprawę**  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

## 1. WSTĘP

Znajomość struktury i własności powłok elektrolitycznych, uzyskiwanych przez jednoczesne osadzanie na katodzie dwu czy więcej składników metalicznych, jest nieproporcjonalnie mała w stosunku do materiału doświadczalnego nagromadzonego w odniesieniu do czystych metali. Sytuacja taka istnieje także w przypadku powłok miedź - cynk, mimo że od chwili doświadczonego opracowania metody (patent de Ruoltza z r. 1841) zebrana została dla nich bardzo obszerna literatura techniczna i naukowa.

Monografia A. Brennera [1] poświęcona stopowym powłokom elektrolitycznym, w rozdziale dotyczącym stopów miedź - cynk podaje 245 poważniejszych pozycji bibliograficznych. Jednak znaczna część tej literatury, szczególnie z okresu z przed roku 1930, składa się z opisów patentowych i doniesień o charakterze technicznym. Dopiero w następnym okresie częściej spotyka się głębsze traktowanie zagadnień teorii, jakkolwiek praca F. Spitzera [2] z r. 1905 jest nadal cytowana jako jedno z podstawowych źródeł w niektórych współczesnych opracowaniach.

Z przeglądu dostępnej literatury wynika, że większość badań procesów mosiądzowania elektrolitycznego była podejmowana dla rozwiązania praktycznych problemów, związanych np. z zastosowaniem mosiądzu jako warstwy pośredniej przy łączeniu gumy z metalami. Uwagę skupiały zagadnienia składu chemicznego powłok, sposoby uzyskania makroskopowej jednorodności i połysku powierzchni. Nieliczne tylko opracowania podejmowały zagadnienia kinetyki procesów elektrochemicznych i równie nieliczne poświęcone były badaniu mikrostruktury i własności powłok.

W niniejszej pracy przedmiotem badań były zjawiska powstawania zarodków krystalicznych i wzrostu kryształów, ze szczególnym uwzględnieniem warunków tworzenia się tekstury.

Układ miedź - cynk został wybrany z kilku powodów. Przede wszystkim z uwagi na stosunkowo obszerny materiał doświadczalny, dostępny w publikacjach na temat krystalizacji miedzi i cynku jako czystych metali. Poza tym kierunek taki wiązał się z innymi pracami, zbliżonymi tematycznie, prowadzonymi przez Laboratorium. Wreszcie wzięto pod uwagę możliwe przemysłowe znaczenie opracowania. Ten ostatni wzgląd przemawiał także za oparciem programu pracy na powłokach osadzanych z kąpeli cyjankowych. Wybór kąpeli cyjankowych, dzięki znacznemu zbliżeniu potencjałów dynamicznych elektrody miedziowej i cynkowej, umożliwiał przede wszystkim zmianę parametrów procesu w szerokich granicach potencjału i gęstości prądu.

Badania procesów krystalizacji przeprowadzono we wszystkich przypadkach przy stałym potencjale katody. Większość dotychczasowych prac w tym zakresie wykonywana była przy założeniu stałej gęstości prądu jako podstawowego parametru. Z niektórych jednak prac doświadczalnych i z rozważań teoretycznych wynika, że jeżeli chodzi o związek pomiędzy wzrostem kryształów a parametrami elektrochemicznymi, wartość potencjału katody a w szczególności nadnapięcia jest czynnikiem bardziej bezpośrednim [3].

S.C. Barnes, G.G. Storey i H.J. Pick badając krystalizację miedzi z roztworów siarczanowych stwierdzili [4], że przejścia pomiędzy różnymi formami morfologicznymi kryształów na powierzchni katody przy zmianie temperatury procesu występowały przy tych samych wartościach nadnapięcia. Wyniki te potwierdziły się w następnej pracy [5], gdzie analogiczna zależność form krystalicznych od nadnapięcia została ujawniona przy krystalizacji miedzi z roztworów nadchloranu i azotanu.

Z drugiej strony wyniki uzyskane przez H. Seitera i H. Fischera [6] zdają się wskazywać, że morfologia powierzchni rosnącej powłoki miedzi jest w pewnych przypadkach określana przez wartość gęstości prądu. W cytowanej pracy jednak zmianę warunków procesu otrzymywano przez dodatki inhibitora, co w sposób zasadniczy zmieniało charakter powierzchni katody.

W każdym razie nie ulega wątpliwości, że w odniesieniu do stopów miedź - cynk uzyskiwanych z kąpeli cyjankowych skład

chemiczny i struktura fazowa powłok przy stałej temperaturze i składzie kąpieli są funkcją potencjału elektrody.

T. Banerjee i A.J. Allmand, dobierając różne stosunki zawartości Cu/Zn w elektrolicie i zmieniając potencjał katody uzyskali w powłokach wszystkie fazy znane z układu równowagi [6, 7]. Prowadzenie procesu przy stałym potencjale ograniczyło też rozmycie maksimów dyfrakcyjnych na rentgenogramach, o którym donosili autorzy wcześniejszych prac.

W programie badań własnych wprowadzono pewne ograniczenie zakresu badanych stopów, rozpatrując zjawiska krystalizacji zasadniczo w obszarze roztworu stałego  $\alpha$ . Podstawowym zamierzeniem było porównanie procesów tworzenia się i wzrostu kryształów miedzi i miedzi, przy zastosowaniu tego samego elektrolitu.

W wyniku oceny wstępnej serii doświadczeń zdecydowano badania powłok stopowych poprzedzić opracowaniem dla samej miedzi. Stwierdzono bowiem, że pod względem kinetyki reakcji, występujących form krystalicznych i ich zależności od napięcia, uzyskiwane wyniki były w znacznym zakresie zupełnie odmienne od tych, które opisano w literaturze na podstawie doświadczeń z elektrolitami kwaśnymi. Badania powłok wytwarzanych w kontrolowanych warunkach przeprowadzano metodami mikroskopii optycznej i elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej a także wykorzystując mikrosondę elektronową do kontroli jednorodności składu chemicznego.

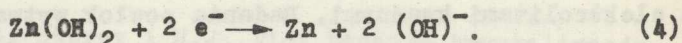
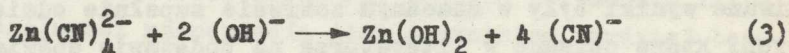
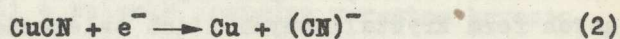
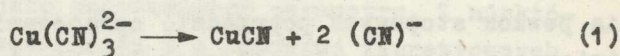
## 2. WSPÓLczesny stan zagadnienia

Mechanizm redukcji kompleksowych jonów metalicznych na katodzie nie jest jeszcze dostatecznie opisany. W dalszych rozważaniach przyjęto zgodnie z Gerischerem [8] i Bockrisem [9], że przypadek redukcji jonów zespolonych może być potraktowany analogicznie do przypadku prostych jonów uwodnionych. Odpowiada to schematowi, w którym proces wydzielania przebiega przez wyładowanie jonu z dalszą adsorpcją na powierzchni elektrody i w którym dyfuzja powierzchniowa zaadsorbowanych atomów (za-

chowujących częściowo ładunek elektryczny) jest jedyną drogą transportu materiału do ośrodków krystalizacji.

W użytych w niniejszej pracy elektrolitach zarówno miedź jak i cynk tworzą kompleksy cyjankowe, jednak reakcje zachodzące na elektrodzie nie są podobne. W odniesieniu do miedzi ostatnie bardziej szczegółowe badania mechanizmu i kinetyki reakcji przeprowadził w 1963 r. M. Costa [10]. Wykazał on, że chociaż przeważającym w roztworze kompleksem jest  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , wyładowanie jonu miedziawego, przynajmniej przy zawartości wolnego cyjanku w granicach 0,03–0,4 mol/l, następuje z niższego kompleksu  $\text{CuCN}$ .

W przypadku cynku kompleks cyjankowy ulega najpierw przemianie w kompleks wodorotlenkowy [11, 12]. Przebiegające przy osadzaniu powłok stopowych reakcje można przedstawić w sposób następujący:



Penieważ jony zespolone miedzi i cynku przeważające w masie elektrolitu są nośnikami podwójnego ładunku ujemnego – podczas polaryzacji elektrody przy jej powierzchni powstaje szybko gradient stężenia jonów. W warunkach zbliżonych do stanu ustalonego i w szczególności w roztworach niemieszanych nadnapięcie elektrody składa się głównie ze składnika dyfuzyjnego.

Ze wzrostem stężenia wolnego cyjanku szybkość reakcji (1) i (3) powinna ulec zmniejszeniu. Jak wynika z danych doświadczalnych [13, 14] wydzielanie cynku jest w takim przypadku hamowane silniej i zawartość miedzi w powłoce elektrolitycznej wzrasta. Podwyższenie wartości pH, jak można oczekiwać, sprzyja wydzielaniu cynku [15, 16]. Wzrost temperatury kąpieli ma istotny wpływ na skład chemiczny powłok, zwiększając zawartość miedzi [16, 17]. Wpływ stosunku zawartości metali Cu/Zn w elek-



trolicie wywiera pewien wpływ, ale nie jest on ilościowo znaczny [13, 14]. W ogóle dane na temat wpływu różnych zmiennych na skład i strukturę powłok miedź - cynk nie są jednoznaczne i często sprzeczne. Wynika to z dużej różnorodności stosowanych składów kąpieli i warunków prowadzenia procesu.

Morfologia i struktura powłok uzyskiwanych z roztworów cyankowych, tak miedziowych jak i stopowych Cu - Zn, były przedmiotem badań szeregu autorów w różnych okresach, opracowania te nie były jednak nigdy bardziej systematyczne. Z uwagi na drobnoziarnistość powłok, występującą w szczególności przy osadzaniu stopów, badania metalograficzne nie dały w żadnym z przypadków bardziej istotnych wyników. Zauważono jedynie, że nawet wykazując ten sam skład chemiczny struktura powłoki zmienia się wyraźnie ze zmianą warunków procesu [15]. Stosunkowo znacznie więcej informacji o strukturze uzyskano przy użyciu metod dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej.

W przypadku powłok miedziowych stwierdzono występowanie wyraźnej tekstury, odpowiadającej przy grubszych powłokach włóknom o osi [110] ustawionym prostopadle do powierzchni elektrody [18]. Przy osadzaniu powłoki na podłożu krystalicznym (np. na powierzchni kryształu Au równoległej do (111) otrzymano orientację ziarn [111] i [100], z tym że po przekroczeniu grubości ok. 150 nm orientacja znowu ulegała zmianie na [110]. Późniejsze badania [19] wykazały, że na uzyskiwany typ tekstury wpływa temperatura kąpieli i gęstość prądu. Powłoki uzyskiwane przy niskich wartościach gęstości prądu i przy stosunkowo wysokich temperaturach wykazywały teksturę [111], podczas gdy przeciwne warunki sprzyjały powstawaniu orientacji [110].

Fischer [20] badając charakter struktur powłok, osadzanych w warunkach różnego stopnia inhibitowania, wyróżnił m.in. dwa typy występujące w powłokach miedziowych otrzymywanych z elektrolitów kompleksowych. Jeden z nich, wg przyjętej terminologii "typ tekstury uwarunkowanej polem" (feldorientierter Texturtyp) przedstawia ścisły zbiór włókien równoległych do linii prądu. Drugim jest "anizotropowy typ dyspersyjny" (unorientierter Dispersionstyp) o bardzo drobnych ziarnach ułożo-

nych bezładnie. Klasyfikacja Fischera dotyczyła powłok grubszych, przy których wpływ podłoża nie był już wyraźnie widoczny.

Okada i Magari [21] zwrócili uwagę na wcześniejsze stadium wzrostu powłoki, badając orientację kryształów osadzanych na podłożu polikrystalicznym, za pomocą mikroskopu elektronowego. Obserwacja występowania granic ziarn ujawniła wyraźny wpływ podłoża przy gęstości prądu rzędu  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ . Podobne wyniki uzyskali Storey i Barnes używając kąpieli o tym samym składzie [22]. Przy gęstości prądu  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  i poniżej, orientacja ziarn powłoki odpowiadała orientacji podłoża. Przy wyższych wartościach prądu otrzymywane powłoki były matowe, drobnokrystaliczne bez widocznej uprzywilejowanej orientacji ziarn.

Bardziej szczegółowe związki pomiędzy parametrami procesu elektrodowego a formami krystalicznymi powłoki uzyskano przez mikroskopową obserwację powłok osadzanych na podłożu monokrystalicznym. Dane te istnieją jednak jedynie dla miedzi wydzielanej z roztworów prostych jonów, przeważnie z kąpieli siarczanowych. Nie znaleziono w dostępnej literaturze informacji o krystalizacji miedzi z roztworów jonów zespolonych.

Jak już wspomniano we wstępie, zależność morfologii powierzchni rosnącej powłoki od potencjału katody ujawniona została w szeregu prac wykonywanych w zasadzie przy założeniu warunków galwanostatycznych. Przy zastosowaniu kąpieli siarczanowych i podłoża miedzi o teksturze sześciiennej (cube texture), jak to miało miejsce w większości wcześniejszych prac, można było wyróżnić następującą zmienność form powierzchni z rosnącą gęstością prądu [23, 24, 25]:

1. Formy piramidalne - przy niskiej gęstości prądu do  $3-8 \text{ mA/cm}^2$ .
2. Formy warstwowe (cubic layers) lub płytki - w zakresie  $15-40 \text{ mA/cm}^2$ .
3. Nieuporządkowana struktura polikrystaliczna - przy wyższych gęstościach prądu.

W poszczególnych pracach stwierdzono znaczne różnice w warunkach prądowych, powodujących przejścia od jednych form do innych. Można to przypisać rozbieżnościom w składach stosowa-

nych kąpeli, temperaturze, różnicom w wielkości ziarna i stopniu rozwoju tekstury podłoża oraz zmiennemu wpływowi zanieczyszczeń elektrolitu. W szeregu przypadków [4, 5, 25] przy niskiej gęstości prądu obserwowano tworzenie się bruzdowej struktury powierzchni (ridge structure) zamiast ukształtowania o charakterze piramidalnym. Obserwowano także powstawanie struktury blokowej (block structure) poprzedzającej pojawianie się struktury nieuporządkowanej. W późniejszych pracach, przy osadzaniu miedzi na powierzchniach (100) monokryształów [26, 27, 28] i w warunkach bardziej kontrolowanej czystości ujawniono przeważające występowanie struktury piramidalnej przy gęstości prądu poniżej  $1 \text{ mA/cm}^2$ , szczególnie tam gdzie początkowa powierzchnia podłoża była dostatecznie gładka. Wysznięto pogląd, że wzrost o charakterze warstwowym (layer growth) jest efektem wypełniania się i przesuwania mikrostopni powierzchniowych o wysokości jednej warstwy atomowej [26]. Te ostatnie zawsze obecne są na powierzchni, jeżeli powierzchnia kryształu odchyłona jest nawet o kilka minut kątowych od położenia odpowiadającego jednej z głównych płaszczyzn sieciowych. Według tej samej hipotezy piramidy powstawałyby w obszarach niedostatecznej gęstości mikrostopni, w miejscach wyjścia na powierzchnię dyslokacji śrubowych.

Przy wzroście gęstości prądu i w warunkach inhibitowania, piramidy ujawniają tendencję do tworzenia ściętych wierzchołków, ulegające dalszemu przekształceniu w płytki lub bloki.

Przy niezbyt wysokich wartościach gęstości prądu - do  $10 \text{ mA/cm}^2$  - powłoki na płaszczyźnie (100) monokryształu są zorientowane zgodnie z podłożem nawet przy grubości ok.  $1 \mu\text{m}$  [27]. Przy wzroście gęstości prądu krystalizacja nieuporządkowana pojawia się wcześniej, poprzedzana towarzyszącą jej potem w dalszym ciągu tworzeniem bliźniaków w płaszczyznach  $\{111\}$ .

Wysznięto przypuszczenie (Barnes [5] w dyskusji pracy Vaughana [29], że inicjowanie krystalizacji nieuporządkowanej może następować przez stadium pośrednie tworzenia kryształów bliźniaczych.

Przy osadzaniu powłoki na powierzchni równoległej do płaszczyzny (111) elektrody monokryształowej tworzenie bliźnia-

ków w płaszczyznach  $\{111\}$  pojawia się wcześniej - przy około  $15 \text{ mA/cm}^2$ , wobec  $25 \text{ mA/cm}^2$  na powierzchni (100) [30]. Jednakże przejście do krystalizacji nieuporządkowanej jest powolniejsze.

Na tej samej powierzchni elektrody - (111) - poniżej  $10 \text{ mA/cm}^2$  obserwowano powstawanie piramid o podstawie trójkątnej i sześciokątnej [31]. Przy wyższej gęstości prądu przeważały piramidy sześciokątne ulegające dalszemu przekształceniu w bloki i bardziej rozległe warstwy o zarysie sześciokątnym. Przy  $30 \text{ mA/cm}^2$  otrzymano krystalizację nieuporządkowaną.

Powłoki osadzone na powierzchni (110) monokryształu wykazywały zawsze kontynuację struktury podłoża przy gęstości  $1 - 30 \text{ mA/cm}^2$ , temperaturze  $25^\circ\text{C}$  i grubości powłoki poniżej  $1 \mu\text{m}$  [27]. Stwierdzano przy tym obecność na powierzchni ścian 110 równoległych do podłoża. W innej pracy [31] poniżej  $5 \text{ mA/cm}^2$  obserwowano strukturę bruzdową z graniami równoległymi do kierunku [100], jednak zmieniającymi kierunek na [110] przy wyższej gęstości prądu.

Badania powłok stopowych miedź - cynk poszły inną drogą i tematem opracowań była w większości przypadków nie struktura a skład fazowy uzyskiwanych powłok. W ostatnich latach, w wyniku systematycznych badań metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej uzyskano dosyć szczegółowy obraz układu fazowego. Można tu wspomnieć prace takich autorów, jak Raub i Krause [15], Buchan i Rae [32], Rae [33], Banerjee [6], Banerjee i Allmand [7], Aotani [34], Andrejewa i in. [36].

Wykazano, że fazy występujące w powłokach elektrolitycznych są takie same jak w stopach otrzymanych drogą metalurgiczną z tą różnicą, że granice zakresów występowania ulegają przesunięciu w porównaniu z układem równowagi. Zakresy poszczególnych faz są na ogół szersze, w wyniku tego zdarzają się przypadki występowania trzech faz w stopach, które w warunkach równowagi powinny być dwufazowe [15].

Nie znaleziono w literaturze danych dotyczących uprzywilejowanych orientacji ziarn przy krystalizacji powłok miedź-cynk, tak jak i danych odnoszących się do morfologii powierzchni rosnącej powłoki.

Jednym z istotnych zagadnień objętych założonym tematem jest mechanizm tworzenia się tekstury przy krystalizacji powłok elektrolitycznych. W tym zakresie wysunięto dwie zasadnicze hipotezy. Jedna z nich, reprezentowana przez Reddy'ego [36] i popierana przez autorytet taki jak J.O'M. Bockris [3], uznaje możliwość jedynie stopniowego ustalania się tekstury w rosnącej powłoce, z pierwotnego nieuporządkowanego układu ziarn. Uprzywilejowanie rozrostu określonych ziarn wynika z różnic w szybkości rozwoju poszczególnych ścian krystalicznych.

Pangarow [37, 38] analizując energetyczne warunki powstawania dwuwymiarowego zarodka na obojętnym podłożu wyprowadza tezę, że praca utworzenia zarodka jest funkcją jego zorientowania na powierzchni i że orientacja odpowiadająca minimalnej wartości pracy zmienia się w zależności od warunków procesu elektrodowego. Dla metali krystalizujących w układzie regularnym płasko-centrowanym kolejność najkorzystniejszych orientacji zarodka przy wzroście nadnapięcia elektrody będzie:

$$[111] \rightarrow [100] \rightarrow \begin{matrix} [110] \\ [113] \end{matrix} \\ \text{lub } [210].$$

Wyniki te w dużym stopniu są zgodne z rzeczywistymi obserwacjami tekstur, jednak rozwój tekstury w miarę wzrostu grubości powłoki może być wyjaśniany przy pomocy zarówno jednej jak i drugiej hipotezy.

### 3. PROGRAM PRACY

Celem niniejszej pracy było wyjaśnienie związków zachodzących pomiędzy parametrami procesu elektrodowego a procesami krystalizacji. W szczególności dotyczyło to:

1. Zbadania zależności pomiędzy potencjałem katody a gęstością prądu, wydajnością prądu i składem chemicznym powłoki.
2. Zbadania warunków powstawania i orientacji zarodków przy osadzaniu powłoki na podłożu monokrystalicznym o określonej orientacji.

3. Ustalenie charakterystyki rozwoju struktury w procesie dalszego wzrostu powłoki, przy osadzaniu na podłożu mono- i polikrystalicznym.

4. Zbadania mechanizmu powstawania tekstury.

Jak już wspomniano, brak systematycznych danych o krystalizacji miedzi z roztworów jonów zespolonych spowodował konieczność wykonania wstępnych badań w tym zakresie. Ogółem zbadano 3 różne składy kąpieli. Badanie powłok stopowych zdecydowano ograniczyć w zasadzie do obszaru roztworu stałego  $\alpha$ . W innym przypadku temat byłby za szeroki dla bardziej szczegółowego ujęcia. Myślą podstawową było porównanie zjawisk krystalizacji przy wzrastającym stężeniu cynku w elektrolicie z procesami krystalizacji miedzi, przy zachowaniu tego samego typu kąpieli.

Jako podstawową kąpiel do miedziowania przyjęto roztwór zawierający 20 g/l (0,315 mol/l) miedzi. Powłoki stopowe otrzymywano z dwu kąpielei, zawierających odpowiednio 2 g/l i 10 g/l (0,03 i 0,15 mol/l) cynku. Ostatnia z tych kąpielei odpowiadała w przybliżeniu składowi używanemu w cytowanej pracy Rauba i Krause [15], której wyniki można było wykorzystać dla częściowych porównań.

Szczegółowy program doświadczalnej części pracy objął następujące punkty:

1. Ustalenie krzywych polaryzacji anodowej i katodowej w badanych kąpielach.
2. Ustalenie zmian katodowej gęstości prądu, w funkcji czasu, przy wzroście powłoki osadzanej w warunkach potencjostatycznych na podłożu mono- i polikrystalicznym.
3. Przeprowadzenie analiz powłok stopowych i ustalenie zależności zawartości cynku w powłoce od potencjału elektrody, zawartości cynku w elektrolicie i temperatury kąpieli.
4. Wyznaczenie wydajności prądu i krzywych cząstkowych polaryzacji katodowej dla cynku i miedzi.
5. Badanie wczesnych stadiów krystalizacji na podłożu monokrystalicznym miedzi o różnej orientacji.
  - 5.1. Badania mikroskopowe powierzchni powłoki metodami mikroskopii optycznej i elektronowej.

- 5.2. Badania struktury i orientacji ziarn metodą dyfrakcji elektronowej.
6. Badanie struktury w grubszych warstwach powłok osadzanych na podłożu mono- i polikrystalicznym Cu.
  - 6.1. Badania mikroskopowe powierzchni powłoki w różnych stadiach wzrostu, metodami mikroskopii optycznej i elektronowej.
  - 6.2. Badania metalograficzne mikroskopowe struktury powłok w przekrojach poprzecznych.
  - 6.3. Badania struktury fazowej i tekstury metodami dyfrakcji rentgenowskiej.
  - 6.4. Badania jednorodności składu chemicznego w przekroju poprzecznym powłoki przy użyciu mikrosondy elektronowej.

W przypadku kąpieli o niskiej zawartości cynku uwzględniono w badaniach również i wpływ temperatury. Równoległe obserwacje przeprowadzono w temperaturach 25 i 40°C. Poza tym wszystkie inne badania prowadzono zawsze przy 40°C.

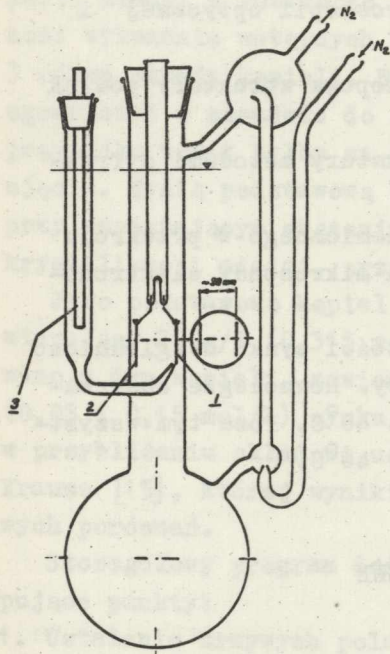
#### 4. BADANIA WŁASNE

##### 4.1. Materiały i metodyka badań

Osadzanie powłok przeprowadzono w naczyniu szklanym, którego konstrukcję opracowano tak aby spełniała następujące warunki:

1. Stworzenie zamkniętego układu, wykluczającego w miarę możliwości przedostawanie się zanieczyszczeń z zewnątrz i zapobiegającego kontaktowi elektrolitu z tlenem powietrza.
2. Zapewnienie możliwości wprowadzania elektrod o powierzchni rzędu 5 cm<sup>2</sup>, potrzebnych dla wykonania wszystkich niezbędnych badań łącznie z przygotowaniem próbek do badań na mikroskopie elektronowym w wiązce przechodzącej.
3. Zapewnienie równomiernego przepływu elektrolitu nad powierzchnią katody, dostatecznie intensywnego dla zmniejszenia wielkości nadnapięcia stężeniowego.

4. Umożliwienie szybkiego wprowadzania roboczej elektrody przy zamkniętym obwodzie elektrycznym, jak również szybkiego usuwania elektrody po wyłączeniu prądu.
5. Umożliwienie wzrokowej obserwacji powłoki w procesie wzrostu.



Rys. 1. Schemat naczynia do elektrolizy

Całkowita objętość elektrolitu w naczyniu wynosiła 1400 ml. Stałą temperaturę ( $\pm 0,01^\circ$ ) utrzymywano przez zanurzenie naczynia w termostacie (Townson & Mercer, typ E. 270). Jako elektrody odniesienia używano pręta miedzianego (czystości 99,999%) średnicy 5 mm i długości około 80 mm, zanurzonego w badanym elektrolicie. W trakcie badań wstępnych, przy których posługiwano się elektrodą kalomelową, stwierdzono, że nawet nieznaczna obecność jonów chloru w kąpieli wywierała wpływ na procesy elektrodowe, powodując zmiany w morfologii powierzchni katody i obniżając wydajność prądową.

Po kilku wstępnych próbach wykonano naczynie ze szkła "Pyrex" przedstawione w zasadniczym zarysie na rys. 1. Było ono używane w ciągu całej pracy. Mieszanie kąpieli uzyskano za pomocą pompy gazowej (gas-lift) poruszanej sprężonym azotem. Czysty azot (zanieczyszczenie tlenem poniżej 10 ppm) pobierany z butli pozbawiano dodatkowo pozostałości tlenu przez przepuszczenie przez płuczki wypełnione ciekłym stopem eutektycznym sodu i potasu. W dalszym ciągu gaz był nawilgaczony do stanu równowagi w płuczce z wodą destylowaną. Stratom wody z elektrolitu zapobiegano przez umieszczenie chłodnicy wodnej na wylocie azotu.



Elektroda miedziana po pewnych wahaniach potencjału w ciągu kilku pierwszych godzin po zanurzeniu, osiągała stałą wartość potencjału stacjonarnego, utrzymywaną potem w ciągu długiego czasu.

Jako źródła prądu używano potencjostatu elektronicznego wg Wenkinga, firmy G. Bank (NRF), typ 61 TRS. Przyrząd ten dawał możliwość pobierania prądu anodowego lub katodowego do 1 A przy 15 V i przy potencjale elektrody roboczej zmiennym w granicach  $\pm 2$  V. Kontrolę potencjału elektrody roboczej w trakcie procesu przeprowadzano za pomocą elektrometru E.I.L. Vibret z dokładnością  $\pm 1$  mV.

Kąpiele przygotowywano przy użyciu chemicznie czystych (reagent grade) cyjanów sodu, miedzi i cynku firmy Hopkin Williams. Inne dodatki były o czystości analitycznej (Analar grade). Skład podstawowej kąpieli, oznaczanej w dalszym ciągu symbolem 20-0, był następujący:

Cyjanek miedzi	CuCN	28,4 g/l (20 g/l miedzi)
Cyjanek sodu	NaCN	39,0 g/l metalicznej)
Stężenie wolnego cyjanu		8,0 g/l (0,16 mol/l)
Węglan sodu	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (bezw.)	30,0 g/l
Roztwór amoniaku ( $\eta = 0,88$ )		2 ml/l.

W części doświadczeń stężenie wolnego cyjanu zwiększono do wartości 16 g/l (0,32 mol/l).

Z kąpieli podstawowej uzyskiwano kąpiele do osadzania powłok stopowych przez dodatki cyjanu cynku i odpowiednie podniesienie zawartości cyjanu sodu dla utrzymania tego samego stężenia wolnego cyjanu. Stosowano w zasadzie dwie kąpiele:

Oznaczenie 20-2 - z dodatkiem 3,6 g/l Zn/CN<sub>2</sub>/  
Odpowiada to zawartości 2 g/l cynku  
metalicznego (0,03 mol/l).

Oznaczenie 20-10 - z dodatkiem 18 g/l Zn(CN)<sub>2</sub>  
(10 g/l cynku - 0,15 mol/l).

Do przygotowania kąpieli używano wody dejonizowanej o oporności właściwej powyżej 4 Mom.cm. Po rozpuszczeniu cyjanów oraz węglanu sodu kąpiel filtrowano dla usunięcia osadu zawierającego żelazo, wprowadzanego jako zanieczyszczenie ze sto-

sowanym cyjankiem miedzi. Po dodaniu roztworu amoniaku kąpiel traktowano węglem aktywowanym (Norit OL) w ilości około 10g/l w ciągu 2 godzin. Następnie doprowadzano odczyn pH do wartości  $11,0 \pm 0,04$  przy  $25^{\circ}$  przez dodatek nieznaczných ilości kwaśnego węglanu sodu. Tak przygotowany roztwór filtrowano przez twardy sącdek dla oddzielenia węgla.

Usunięcie rozpuszczonego powietrza i wstępną elektrolizę dla wydzielenia zanieczyszczeń przeprowadzano we właściwym naczyniu do elektrolizy w ciągu 24 godzin, przy podwójnej powierzchni katody (ok.  $10 \text{ cm}^2$ ) i potencjale odpowiadającym ujemnej granicy badanego zakresu. W trakcie tego zabiegu i ciągu dalszych doświadczeń kąpiel utrzymywana była stale w temperaturze  $40^{\circ}\text{C}$ . Po elektrolizie wstępnej kąpiel filtrowano jeszcze raz i poddawano ponownej elektrolizie według opisanych warunków w ciągu 2-3 godzin. Po tym dopiero uznawano kąpiel za zdolną do pracy.

Jako materiału anody używano:

- przy kąpeli 20-0 - blachy miedzianej, 1 mm, czystości 99,999%, w stanie wyżarzonym,
- przy kąpeli 20-2 i 20-10 - taśmy mosiężnej o dwu różnych składach: 60% Cu, 40% Zn i 90% Cu, 10% Zn. Materiał ten o zawartości domieszek poniżej 30 ppm produkcji Johnson and Matthey stosowano po wyżarzeniu i wytrawieniu dla uzyskania czystej powierzchni.

Katody przygotowywano z szeregu materiałów stosowanie do celu badania. W szczególności stosowane były następujące materiały:

#### 1. Folia miedziana

Materiał dostarczony przez firmę Johnson & Matthey w postaci taśmy 0,125 mm, o zawartości zanieczyszczeń poniżej 20 ppm. Z taśmy wycinano katody o kształcie prostokątnym i wymiarach 20 x 25 mm. Katody poddawano wyżarzaniu w próżni przy

750°C w czasie 7 godzin. Stosunkowo wysoką temperaturę wybrano celowo dla pewnego powiększenia ziarna, ułatwiającego badania metalograficzne. W wyniku otrzymano regularną strukturę poligonalną bez widocznych wtrąceń niemetalicznych. Po wyżarzeniu folia wykazywała wyraźną teksturę typu mieszanego. Częściowo była to zwykła tekstura: (100) || powierzchni, [100] w kierunku walcowania.

Ale równie silny był i drugi typ tekstury: (111) ⊥ powierzchni, z zawartym w niej [110] prostopadłym do kierunku walcowania.

Przed osadzaniem powłoki elektrody pokrywane były po jednej stronie chemoodpornym lakierem (Lacomit f-my Canning) i suszone co najmniej 24 godz. na powietrzu. Pozostała powierzchnia bezpośrednio przed użyciem elektrody była poddawana polerowaniu elektrolitycznemu w 50% (objętościowo)  $H_3PO_4$ . Po zakończeniu procesu polerowania powierzchnia była zmywana 10% roztworem kwasu ortofosforowego, potem płukana wodą destylowaną, następnie chemicznie czystym alkoholem metylowym i suszona w strumieniu ciepłego powietrza.

Po wprowadzeniu do naczynia do elektrolizy elektrody pozostawiane były w kąpielii przez okres ok. 5 min. bez przepływu prądu aż potencjał stacjonarny katody przyjął mniej więcej stałą wartość. Po zakończeniu osadzania powłoki elektrody były szybko usuwane z kąpielii, płukane wodą destylowaną, alkoholem metylowym i suszone w strumieniu powietrza.

## 2. Taśma żelazna

Stosowano taśmę zimnowalcowaną, 0,25 mm, dostarczoną przez British Iron and Steel Research Association. Skład chemiczny: 0,016% C, suma innych domieszek poniżej 0,01%. Katody żelazne o wymiarach identycznych jak miedziane używane były w stanie nieżarzonem. Po odtłuszczeniu acetonem, pokryciu jednej strony lakierem Lacomit i wysuszeniu, elektrody podawano trawieniu w 50% (obj.) roztworze  $H_2SO_4$ , płukaniu wodą destylowaną, chemicznie czystym metanolem i suszeniu.

Wprowadzenie do kąpeli następowało przy zamkniętym obwodzie zasilania dla uniknięcia bezprądowego wytrącania się miedzi na powierzchni żelaza.

### 3. Monokryształy miedzi

Uzyskano monokryształy miedzi czystości 99,999%, przygotowane przez f-mę Koch & Light w postaci prętów średnicy 6 mm o orientacjach osi  $[111]$ ,  $[100]$  i  $[110]$ . Elektrody otrzymano przez chemiczne rozdzielanie prętów na plasterki grubości 2-3 mm. Orientację gotowych plasterków sprawdzano metodą Laue, nie różniła się ona od założonej więcej niż  $1^\circ$  dla kryształów  $[111]$  i  $[100]$ , nieco tylko więcej dla  $[110]$ .

Dla wyrównania powierzchni przecięcia stosowano polerowanie chemiczne wg metody opisanej przez Younga i Wilsona [40]. Po tej wstępnej obróbce kryształy mocowano na podkładkach z blachy miedzianej 25 x 8 x 1 mm za pomocą przewodzącego preparatu z żywicy epoksydowej i pyłu srebra. Wszystkie powierzchnie poza obrobioną powierzchnią kryształu i małym obszarem podkładki dla kontaktu elektrycznego izolowano lakierem Lacomit. Przygotowanie powierzchni elektrody przed osadzeniem powłoki przebiegało identycznie jak dla podłoża polikrystalicznego.

Badania mikroskopowe powierzchni oraz przekrojów powłok przeprowadzano przy zastosowaniu mikroskopu metalograficznego f-my C. Reichert. Przy obserwacji słabo rozwiniętych powierzchni stosowano kontrast interferencyjny wg Nomarskiego, częściej jednak obserwację w polu jasnym z ukośnym oświetleniem powierzchni. Do obserwacji na mikroskopie elektronowym przygotowywano jednostopniowe repliki węglowe, zdejmowane bezpośrednio z badanych powierzchni po ich wstępnym cieniowaniu C + Pt. Do obserwacji tych wykorzystywano mikroskop EM 6 f-my A.E.I. Tego samego przyrządu z wysokorozdzielczą przystawką dyfrakcyjną używano do badania powłok na podłożu monokrystalicznym metodą dyfrakcji promieni odbitych.

W części pracy wykonano pewną ilość badań cienkich warstw w wiązce przechodzącej. Próbki do tych badań przygotowywano przez rozpuszczanie elektrolityczne metodą "okna" przy czym

rozpuszczanie prowadzono jednostronnie, od strony podłoża. Warstwa badana stanowiła więc zawsze najbardziej zewnętrzną część powłoki.

Badania metalograficzne powłok w przekroju poprzecznym przeprowadzono zawsze w płaszczyźnie równoległej do kierunku walcowania podłoża. Przeznaczone do tego odcinki katod inkludowane były w żywicy epoksydowej, a w przypadku powłok stopowych uprzednio jeszcze pokrywane grubą warstwą elektrolitycznej miedzi, dla zwiększenia grubości próbki i lepszego zachowania krawędzi przekroju. Przygotowanie zglądów następowało na papierach ściernych i pastach diamentowych ziarnistości 6 i 1  $\mu\text{m}$ . Do trawienia używano jednego z dwu odczynników:

1. Roztwór nadsiarczanu amonu (10 nadsiarczanu amonu na 100 ml 20% roztworu amoniaku).
2. Stężony kwas azotowy.

Pierwszy z nich jest w swoim działaniu bardziej uzależniony od niejednorodności składu chemicznego i bardziej użyteczny w ujawnianiu warstwowości struktury. Drugi odczynnik przy bardzo krótkim czasie działania (ok. 1 sek.) ujawniał płaszczyzny  $\{111\}$  w miedzi i mosiądzu wytwarzając równoległe striacje w niektórych ziarnach. Mogło to być wykorzystywane do określania orientacji ziarn i wykazania kontynuacji struktury podłoża przez powłokę tam, gdzie przypadki takie występowały.

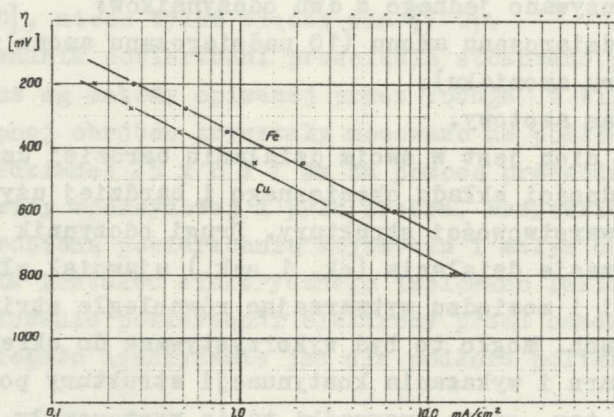
Badania tekstury w grubszych powłokach przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu instalacji f-my Philips obejmującej: generator PW 1010, dyfraktometr szerokokątny PW 1050 z licznikiem proporcjonalnym i przystawką do badań tekstury PW 1078. Ten ostatni przyrząd został skonstruowany w oparciu o metodę opisaną przez Schulza [41].

Dokładne pomiary stałych sieciowych (pomiar kąta z dokładnością 0,01°) przeprowadzano przy użyciu tego samego dyfraktometru i specjalnego zestawu szczelin PW 1076.

Zawartość cynku w powłokach stopowych i jej równomierność w przekroju warstwy oznaczano za pomocą mikrosondy elektronicznej Cambridge Mk.2. Dla każdej próbki rejestrowano zmiany zawartości miedzi i cynku wzdłuż normalnej do powierzchni podłoża, w dwu miejscach próbki.

#### 4.2. Podstawowe charakterystyki procesów wydzielania miedzi i jednoczesnego wydzielania miedzi i cynku na katodzie

Na rys. 2 przedstawiono krzywe polaryzacji katodowej w kąpeli 20-0. Wartości gęstości prądu dla katody miedzianej odpowiadają stanowi quasi-ustalonemu elektrody, zanim rzeczywista powierzchnia powłoki ulega zwiększeniu. Wartości dla katody żelaznej zostały zarejestrowane po początkowym okresie niecałkowitego pokrycia powierzchni i silnego wydzielania wodoru, i po ustabilizowaniu się natężenia prądu.



Rys. 2. Krzywe polaryzacji powłoki miedzianej, osadzonej w kąpeli 20-2 na podłożu miedzi (polikrystalicznej) i żelaza

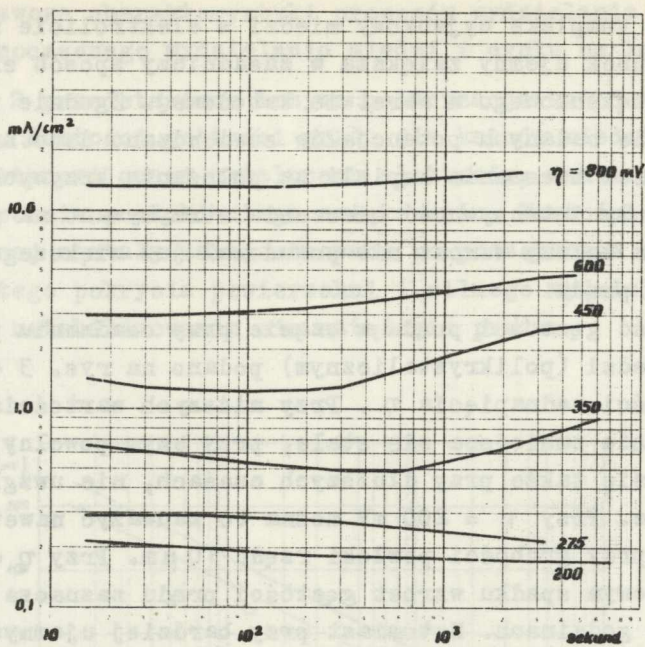
W obu przypadkach uzyskano prostoliniowy przebieg krzywych w półlogarytmicznym układzie współrzędnych i w zakresie nadnapięcia 200-800 mV. Obie krzywe wykazują to samo nachylenie około 300 mV. Przesunięcie w kierunku większych gęstości prądu krzywej dla katody żelaznej jest zrozumiałe jeżeli wziąć pod uwagę, że w tym przypadku wydzielanie od początku prowadzi do powstania powłoki polikrystalicznej o bardziej rozwiniętej powierzchni. Powłoki na podłożu miedzi stanowią początkowo kontynuację struktury podłoża, jak to będzie widoczne z wyników badań metalograficznych.

Fakt że kompleks cyjankowy miedzi w elektrolicie niesie podwójny ładunek ujemny zwiększa w zasadniczy sposób efekty nadnapięcia stężeniowego w warstwie katodowej. Zgodnie z tym w całym zakresie badanych potencjałów stwierdzano istotny wpływ intensywności mieszania kąpieli na położenie krzywych polaryzacji. Z reguły intensywność mieszania utrzymywano na poziomie przy którym dalszy wzrost nie powodował już większego wzrostu natężenia prądu.

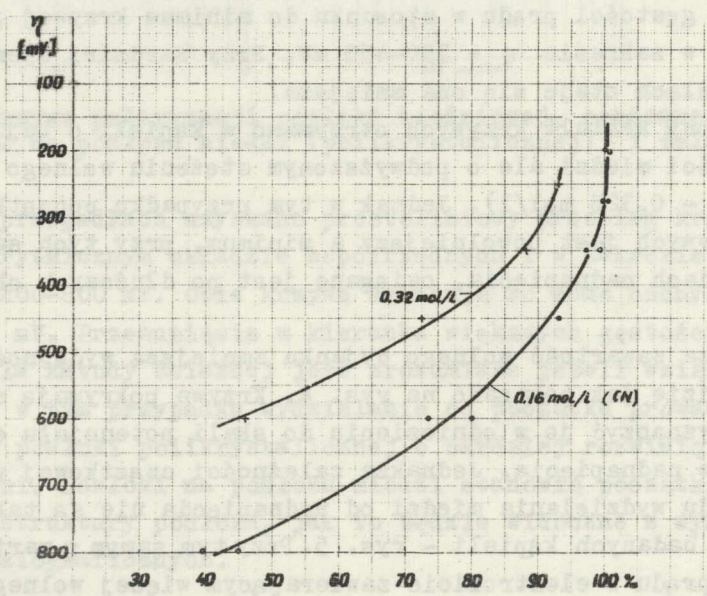
Zmienność gęstości prądu w czasie przy osadzaniu powłoki na podłożu miedzi (polikrystalicznym) podano na rys. 3 dla różnych wartości nadnapięcia  $\eta$ . Przy niższych wartościach  $\eta$  gęstość prądu zmniejsza się stale, przy czym powolny spadek obserwuje się także przy dłuższych czasach, nie uwzględnionych na wykresie. Przy  $\eta = 200$  mV można to zauważyć nawet po 24 godzinach i przy grubości powłoki rzędu  $10 \mu\text{m}$ . Przy  $\eta = 275$  mV, po początkowym spadku wzrost gęstości prądu zaznacza się dopiero po 6 godzinach. Natomiast przy bardziej ujemnych potencjałach katody wzrost gęstości prądu w miarę upływu czasu występuje coraz wcześniej i przy  $\eta = 600$  mV brak jest w ogóle początkowej, obniżającej się części krzywej. Względna wartość wzrostu gęstości prądu w stosunku do minimum krzywej jest największa w zakresie  $\eta = 350-450$  mV. Przy bardziej ujemnych potencjałach staje się ona mniejsza.

Podobny kształt krzywych otrzymano w kąpieli o tej samej zawartości miedzi ale o podwyższonym stężeniu wolnego cyjanku ( $16 \text{ g/l} - 0,325 \text{ mol/l}$ ). Jednak w tym przypadku początkowy spadek krzywych jest powolniejszy a minimum, przy tych samych wartościach nadnapięcia, osiągane jest po dłuższych okresach czasu.

Wyższa zawartość wolnego cyjanku zmniejsza wydajność prądu na katodzie jak pokazano na rys. 4. Krzywe pokrywają się, jeżeli wyznaczyć je w odniesieniu do skali potencjału elektrody a nie nadnapięcia. Jednakże zależności cząstkowej wydajności prądu wydzielania miedzi od nadnapięcia nie są takie same dla obu badanych kąpieli - rys. 5. Przy tym samym  $\eta$  wartości gęstości prądu w elektrolicie zawierającym więcej wolnego cyjanku są niższe.

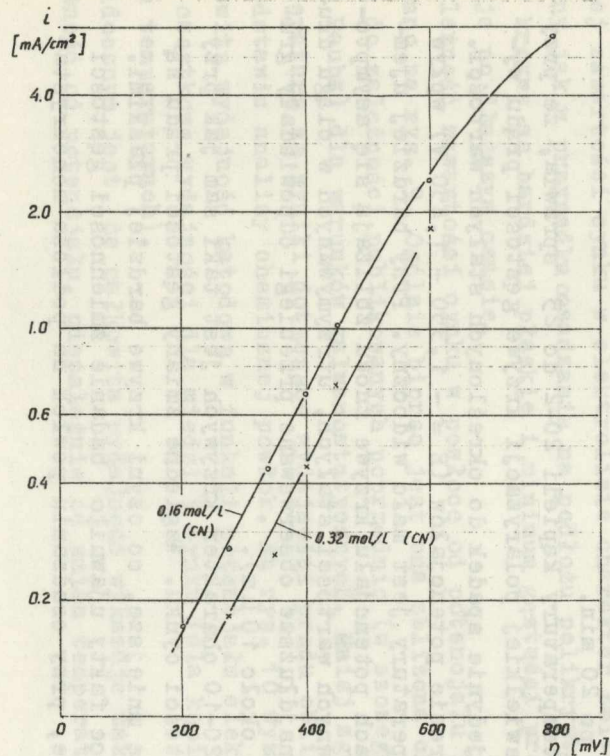


Rys. 3. Zależność gęstości prądu katodowego od czasu przy stałym nad napięciu. Kąpiel 20-0, 40°C

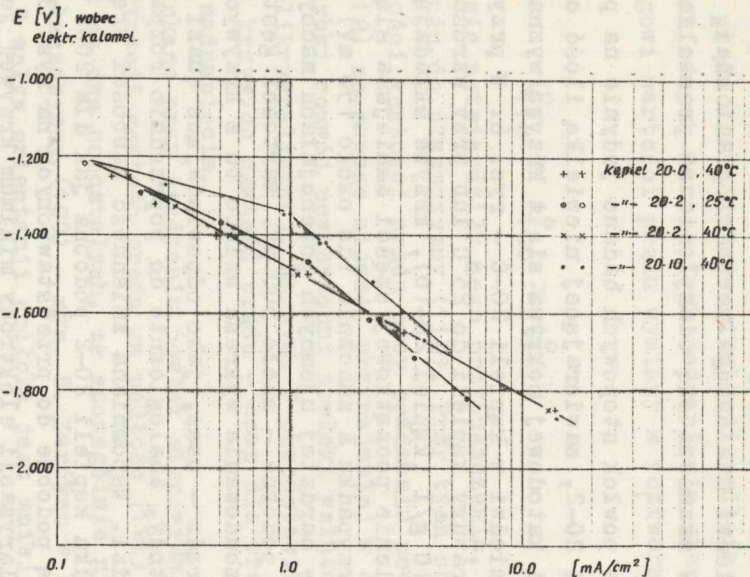


Rys. 4. Wydajność prądu katodowego w zależności od potencjału Kąpiel 20-0, E odniesione do nasyconej elektrody kalomelowej





Rys. 5. Cząstkowa gęstość prądu wydzielania miedzi w zależności od nad napięcia. Kąpiel 20-0



Rys. 6. Krzywe polaryzacji katody przy osadzaniu powłok stopowych w różnych kąpielach.  $E$  odniesione do nasyc. elektrody kalomel.

Ten sam wykres wskazuje, że w zakresie  $\eta = 200-800$  mV prąd wydzielania miedzi nie osiąga wartości granicznej, chociaż już powyżej 450 mV zaznacza się odchylenie od prostoliniowości krzywej.

Wydzielanie powłok stopowych badano jedynie na podłożu miedzi. W kąpeli 20-2, zawierającej niewielką ilość cynku, krzywa polaryzacji katodowej pokrywa się z krzywą wyznaczoną poprzednio dla miedzi w kąpeli 20-0 - rys. 6. W przypadku obniżenia temperatury kąpeli do  $25^{\circ}\text{C}$  lub przy wzroście zawartości cynku do 10 g/l (kąpiel 20-10), krzywe składają się z dwu części. Nachylenie początkowej części zmniejsza się nieco w pierwszym przypadku a znacznie (do około 150 mV) w drugim. Natomiast przy bardziej ujemnych potencjałach nachylenie obu krzywych jest podobne - około 500 mV. Wartości gęstości prądu potrzebne do zbudowania wykresu wzięto tu z krzywych zależności gęstość prądu - czas, jako odpowiadające quasi - ustalonemu stanowi katody, analogicznie do poprzednio rozpatrywanego przypadku miedzi. Wspomniana zmienność gęstości prądu w czasie jest w przypadku kąpeli 20-2 podobna jak dla 20-0 i rejestrowane krzywe są podobne do przedstawionych na rys. 3. Jedynie przy małej polaryzacji elektrody minimum krzywej jest przy kąpeli miedziowo-cynkowej bardziej wyraźne i przy  $E = -1,250$  V występuje już po 20 min.

Obniżenie temperatury kąpeli 20-2 do  $25^{\circ}$  sprawia, że przy tej samej, niewielkiej polaryzacji krzywe gęstości prądu wykazują znowu jedynie spadek do określonych stałych wartości. W średnim zakresie potencjałów ( $E = -1,350 - 1,450$  V) wpływ obniżenia temperatury jest mało widoczny. Przy bardziej ujemnych wartościach potencjału krzywe znowu zbliżają się asymptotycznie do pewnych wartości stałych, utrzymywanych w ciągu długiego czasu (najdłuższe obserwowane przebiegi odpowiadały grubości powłoki około  $10\ \mu\text{m}$ ).

W kąpeli 20-10 charakter krzywych jest taki sam jak przy niższej zawartości cynku. Względne zmiany gęstości prądu są jednak ogólnie mniejsze, co czyni krzywe bardziej płaskimi.

Interesujące fakty ujawniło badanie zmienności gęstości prądu w czasie, przy osadzaniu powłok na podłożu monokrysta-

licznym. Można było przypuszczać, że w przypadku powłok miedziowych gęstości prądu dla różnych orientacji podłoża tworzyć będą przy tych samych wartościach nadnapięcia szereg, odpowiadający szeregowi wartości prądu wymiany w roztworach  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (32)

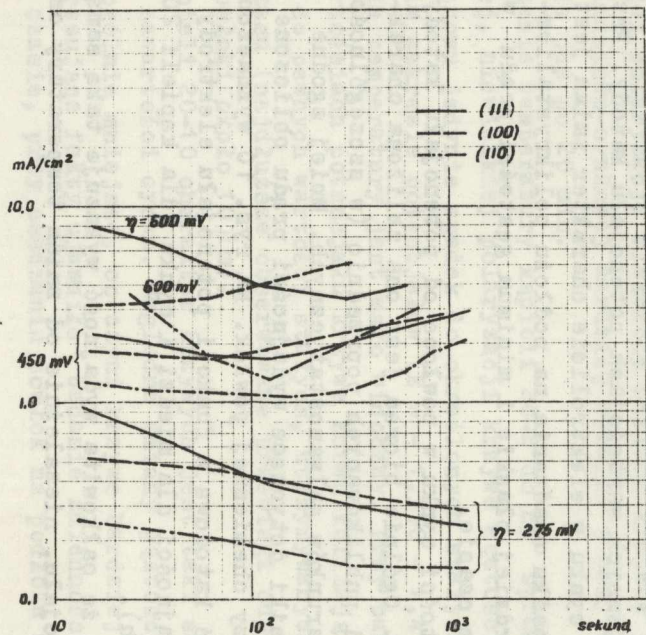
$$i_{110}^{\circ} > i_{100}^{\circ} > i_{111}^{\circ}.$$

Otrzymane wyniki nie potwierdziły tego przypuszczenia, szczególnie w odniesieniu do płaszczyzny (110). Przy tych samych potencjałach wartości gęstości prądu przy osadzaniu powłoki na powierzchni (110) są zawsze niższe, przynajmniej w okresie poprzedzającym szybki rozwój powierzchni powłoki wskutek tworzenia warstwy polikrystalicznej. Na rys. 7 przedstawiono początkowy przebieg krzywych gęstość prądu - czas dla trzech różnych wartości nadnapięcia.

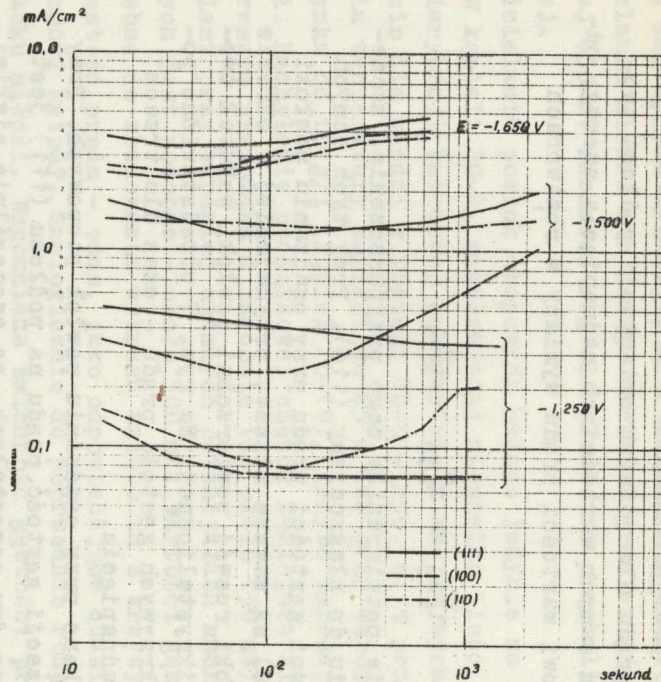
Inny obraz uzyskano przy osadzaniu powłok stopowych. Przy niewielkiej polaryzacji gęstość prądu na podłożu (111) jest zawsze wyższa niż na dwu pozostałych, ze szczególnie niskimi wartościami dla płaszczyzny (100) - rys. 8. Zarówno w kąpeli 20-2 jak i w 20-10 wpływ orientacji podłoża jest mniej widoczny przy bardziej ujemnych wartościach potencjału katody. Przy wyższej zawartości cynku w elektrolicie charakter zmian jest podobny jak w przypadku osadzania na podłożu polikrystalicznym - krzywe są bardziej płaskie i minimum gęstości prądu występuje po dłuższym czasie.

Zależność zawartości cynku w powłoce od potencjału katody pokazano na rys. 9. Ogólnie biorąc jest ona zbliżona charakterem do zależności publikowanych poprzednio (w szczególności przez Rauba) dla warunków galwanostatycznych. Mniej zgodne z literaturą są wyniki dotyczące wydajności prądu obliczone na podstawie analizy chemicznej powłok. Na rys. 10 wyznaczono całkowitą wydajność katodową w funkcji potencjału elektrody oraz cząstkowe wydajności dla miedzi i cynku (dla kąpeli 20-2 w dwu temperaturach).

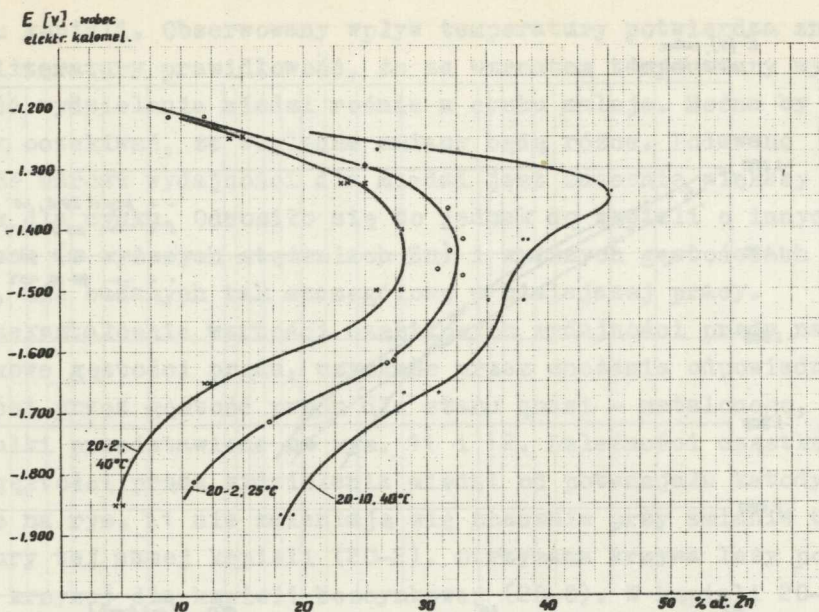
Widocznym jest, że całkowita wydajność wykazuje taką samą zależność od potencjału, niezależnie od zmian temperatury czy



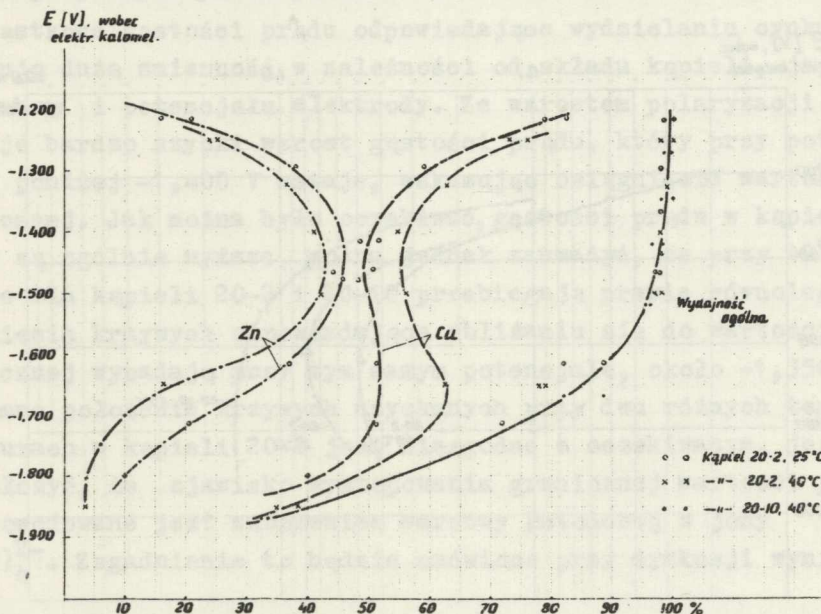
Rys. 7. Zależność gęstości prądu od czasu elektrolizy przy osadzaniu miedzi na podłożu monokrystalicznym o określonej orientacji. Kąpiel 20-0



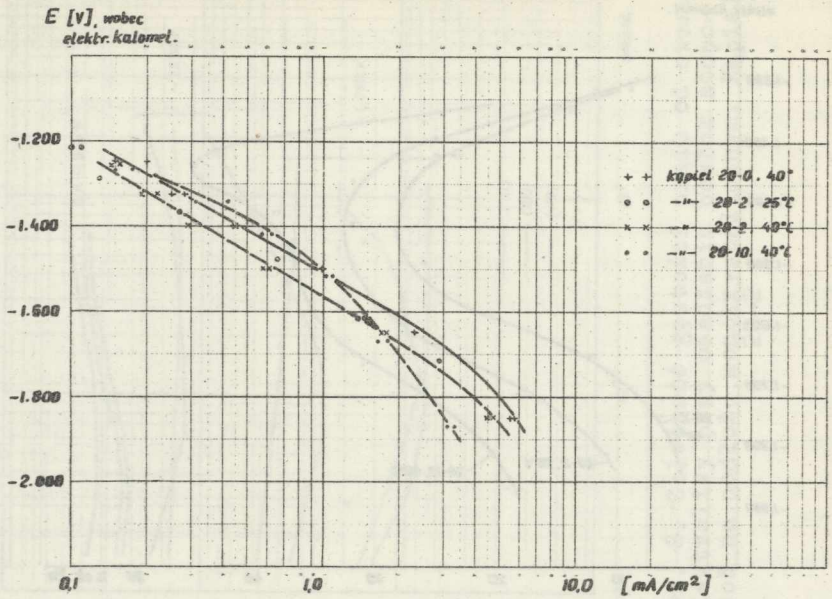
Rys. 8. Zależność gęstości prądu od czasu elektrolizy przy osadzaniu powłok stopowych na podłożu monokrystalicznym. Kąpiel 20-2



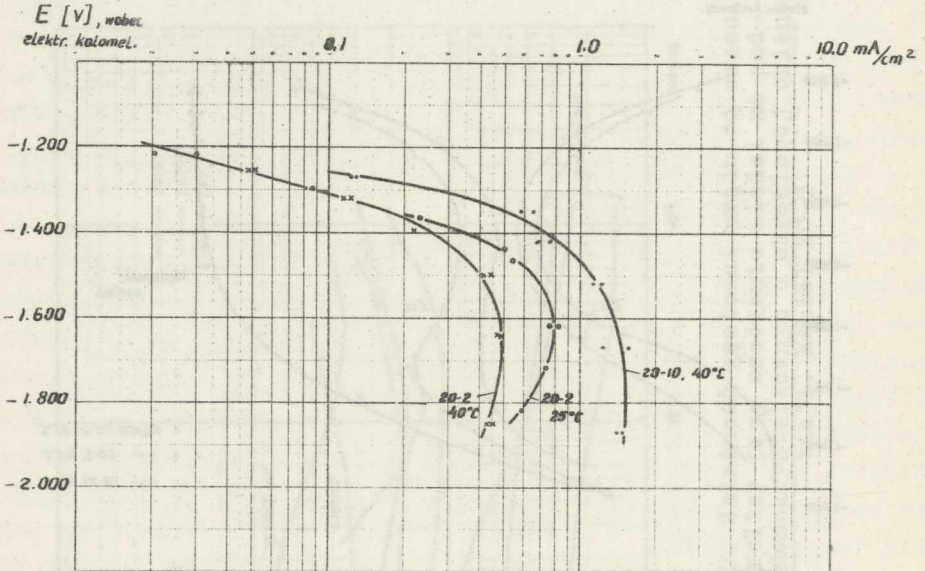
Rys. 9. Zawartość cynku w powłoce w zależności od potencjału katody, składu kąpiel i temperatury



Rys. 10. Częstkowe wydajności prądu wydzielania miedzi i cynku oraz wydajność całkowita przy osadzaniu powłok stopowych, w zależności od potencjału



Rys. 11. Cząstkowe gęstości prądu katodowego, odpowiadające wydzielaniu miedzi przy osadzaniu powłok stopowych



Rys. 12. Cząstkowe gęstości prądu katodowego, odpowiadające wydzielaniu cynku przy osadzaniu powłok stopowych

składu kąpieli. Obserwowany wpływ temperatury potwierdza znaną z literatury prawidłowość, że ze wzrostem temperatury wydajność wydzielania miedzi rośnie a cynku maleje. Można by jednak oczekiwać, że względne zmiany będą różne. Podawano [16, 43], że wzrost wydajności dla miedzi jest znacznie większy niż spadek dla cynku. Odnosiło się to jednak do kąpieli o innych składach (o wyższych stężeniach Zn) i wyższych gęstościach prądu, nie badanych tak szczegółowo w niniejszej pracy.

Przekształcenie wartości cząstkowych wydajności prądu na cząstkowe gęstości prądu, uzyskane przez mnożenie odpowiednich wartości przez gęstość prądu dla stanu quasi - ustalonego, daje wyniki przedstawione na rys. 11 i 12. Zależności cząstkowych gęstości prądu wydzielania miedzi od potencjału katody, podane na rys. 11 nie zmieniają się znacznie przy zmianie temperatury tej samej kąpieli (20-2). Otrzymana krzywa leży poniżej krzywej dla kąpieli bezocynkowej (20-0). W kąpieli 20-10 gęstości prądu są wyższe przy mniejszej polaryzacji, jednak krzywa nie wykazując odcinka prostoliniowego opada szybko przy bardziej ujemnych potencjałach.

Cząstkowe gęstości prądu odpowiadające wydzielaniu cynku wykazują dużą zmienność w zależności od składu kąpieli, jej temperatury i potencjału elektrody. Ze wzrostem polaryzacji następuje bardzo szybki wzrost gęstości prądu, który przy potencjale poniżej  $-1,400$  V ustaje, wskazując osiągnięcie wartości granicznej. Jak można było oczekiwać, gęstości prądu w kąpieli 20-10 są ogólnie wyższe, można jednak zauważyć, że przy  $40^{\circ}\text{C}$  krzywe dla kąpieli 20-2 i 20-10 przebiegają prawie równolegle i zagięcia krzywych odpowiadające zbliżaniu się do wartości granicznej wypadają przy tym samym potencjale, około  $-1,350$  V. Wzajemne położenie krzywych uzyskanych przy dwu różnych temperaturach w kąpieli 20-2 jest niezgodne z oczekiwanym, jeżeli założyć, że zjawisko występowania granicznej wartości prądu spowodowane jest zubożeniem warstwy katodowej w jony  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ . Zagadnienie to będzie omówione przy dyskusji wyników.

### 4.3. Krystalizacja powłok miedzi

Badanie mikroskopowe powierzchni powłok w różnych stadiach ich wzrostu pozwala na interpretację krzywych: gęstość prądu - czas, omówionych w poprzednim rozdziale. Obserwację, metodami optycznymi i elektronowymi, przeprowadzano w stadiach odpowiadających przeniesieniu przez zredukowane jony miedzi ładunku 0,25, 0,5, 1, 2 i niekiedy 4 kulombów/cm<sup>2</sup>. W przeliczeniu na grubość powłoki odpowiada to średnim wartościom odpowiednio: 180 nm, 0,36 μm, 0,7 μm, 1,5 μm, i 3 μm.

W odniesieniu do normalnej kąpieli z niewielkim stężeniem wolnego cyjanku można stwierdzić, że do wartości nadnapięcia  $\eta = 200$  mV a w dużym stopniu i do 275 mV zarodkowanie nowych ziarn na podłożu miedzi jest znikome. Wzrost powłoki następuje w zasadzie przez kontynuację struktury podłoża. W tym przypadku mechanizm krystalizacji może polegać na wbudowywaniu powierzchniowo zaadsorbowanych jonów do sieci krystalicznej powłoki na krawędziach stopni płaszczyzn gęstego ułożenia atomów. W wyniku powstaje obserwowany doświadczalnie (26) ruch stopni w określonych kierunkach na powierzchni kryształów. Przy skupianiu się mikrostopni o wysokości jednej warstwy atomowej w większe uskoki i stopniowym zmniejszaniu się gęstości ośrodków krystalizacji, droga dyfuzji powierzchniowej wydłuża się i natężenie prądu przy stałym potencjale elektrody maleje. Na rys. 13 pokazano przykład stosunkowo grubej (około 12 μm) powłoki, gdzie rozwój makrostopni w poszczególnych ziarnach w dalszym ciągu odzwierciadla orientację podłoża.

Obserwacja powierzchni powłoki osadzonej na zorientowanej powierzchni monokryształu ujawnia przy niższych wartościach nadnapięcia utwory o charakterze piramid, związane kształtem z konfiguracją płaszczyzny podłoża. Piramidy mają podstawę trójkątną, jak na rys. 14, przy osadzaniu na powierzchni (111), kwadratową o bokach podstawy wzdłuż [110] w przypadku podłoża (100). Na powierzchni (110) monokryształu miedzi powstają wydłużone piramidy o podstawie rombowej - rys. 15. Dłuższa oś podstawy skierowana jest wzdłuż [100], częste jest przy tym występowanie piramid ze ściętym wierzchołkiem. Można przypu-



szczać, że ściany ograniczające piramidę są płaszczyznami typu  $\{130\}$  lub  $\{120\}$ .










W miarę wzrostu nadnapięcia, w zakresie  $\eta = 200\text{--}350$  mV, w powłokach osadzanych na powierzchniach (111) i (100) obserwuje się szybkie zmniejszanie się rozmiarów i zwiększanie liczebności piramid, jeżeli porównywać obrazy powierzchni przy tej samej grubości powłoki. Na powierzchni (110) wielkość charakterystycznych wydłużonych piramid nie ulega zmianie, natomiast zmienia się kształt postawy. Z wydłużonego rombu, o mniejszym kącie wierzchołkowym około  $45^\circ$  przy  $\eta = 275$  mV, staje się prawie kwadratowa z kątem wierzchołkowym ok.  $80^\circ$  przy  $\eta = 450$  mV.







Przez dyfrakcję elektronową można ustalić, że struktura powłoki we wczesnych stadiach jest regularną kontynuacją struktury podłoża, z pewną różnicą jeżeli chodzi o powłoki na powierzchni (111), gdzie normalnym zjawiskiem jest powstawanie utworów bliźniaczych w płaszczyznach równoległych do tejże powierzchni. Przy  $\eta = 200$  mV, w cienkich warstwach poniżej 200 nm można uzyskać powłoki z jedynie słabymi śladami bliźniakowania w obrazie dyfrakcyjnym. We wszystkich innych przypadkach intensywność refleksów pierwotnego układu i jego bliźniaczego odbicia jest taka sama, co świadczy o równym prawdopodobieństwie obu orientacji. Silne linie Kikuchiego, jakkolwiek nieco rozmyte, uzyskiwane są przy grubości powłoki do  $1,5 \mu\text{m}$  jeżeli wartość nadnapięcia nie przekracza 275 mV. Wskazuje to, że struktura powłoki poza tworzeniem bliźniaków, zachowuje stopień regularności i brak naprężeń niewiele oddalony od stanu w uporządkowanym monokryształe.













Przy wzrastającym nadnapięciu piramidalny typ wzrostu powłoki na powierzchni (111) obserwowany jest do 450 mV. Przy  $\eta = 350$  mV widoczne są jeszcze w obrazie dyfrakcyjnym słabe linie Kikuchiego, przy 450 mV znikają one zupełnie. Powierzchnia staje się mniej regularna i przy grubszych powłokach (powyżej  $1 \mu\text{m}$ ) obserwuje się w obrazie dyfrakcyjnym ślady struktury polikrystalicznej.

Pojawianie się nieuporządkowanego zarodkowania kryształów, następującego po pierwszym okresie kontynuowania struktury

Występowanie krystalizacji nieuporządkowanej na powierzchni elektrod monokrystalicznych

Grubość	275 mV	350 mV	450 mV	600 mV	800 mV
180 nm					
0,36 μm					
0,7 μm					
1,5 μm					

180 nm					
0,36 μm					
0,7 μm					
1,5 μm					

180 nm					
0,36 μm					
0,7 μm					
1,5 μm					



W początkowym stadium lub słabe



Rozwijające się normalnie

podłoża, obserwuje się w zależności od orientacji podłoża w różnych zakresach potencjału i przy różnych grubościach powłoki. Wymaga też osobnego omówienia dla trzech rozpatrywanych orientacji. Zestawienie wyników dla cienkich powłok podano w tablicy 1.

Widocznym jest, że na powierzchni (111) zakłócenie wpływu podłoża następuje przy stosunkowo najwyższych wartościach nadnapięcia. Powstawanie nieuporządkowanych kryształów obserwuje się najwcześniej przy  $\eta = 600$  mV, natomiast przy potencjałach bardziej i mniej ujemnych tworzenie się struktury polikrystalicznej występuje w późniejszych stadiach wzrostu powłoki bądź postępuje powolniej.

Maksimum intensywności rozwoju nieuporządkowanej krystalizacji na powierzchni (100) przypada na niższe wartości nadnapięcia,  $\eta = 450$  mV. Podobna sytuacja występuje i na powierzchni (110), gdzie jednak wpływ podłoża zanika w zakresie 350-600 mV wyjątkowo szybko i struktura polikrystaliczna widoczna jest w postaci ciągłych pierścieni w obrazie dyfrakcyjnym nawet najcieńszych badanych powłok.

Morfologia kryształów składających się na strukturę polikrystaliczną jest taka sama niezależnie od potencjału elektrody i orientacji podłoża. Na powierzchni (111) monokryształu przy  $\eta = 600$  mV powierzchnia powłoki w początkowych stadiach wydzielania pozostaje względnie gładka. Nowe ziarna pojawiają się w formie skupisk drobnych płytek - rys. 16, rozrastających się następnie w kolonie - jak na rys. 32, pokrywające stopniowo całą powierzchnię. Poza koloniami polikrystalicznymi na powierzchni powłoki wykształcają się krawędzie tworzące trójkątne zarzysy, ale większość płaszczyzn ograniczających przebiega prawie równolegle lub pod małym kątem do powierzchni podłoża. Przy bardziej ujemnym potencjale katody powierzchnia powłoki pozostaje bardzo gładka, natomiast zarodkowanie nowych kryształów jest znacznie mniej intensywne i rozrost kolonii polikrystalicznych bardzo powolny.

W przypadku powłok na powierzchniach równoległych do (100) i (110) bardziej wyraźnie niż na (111) występuje zjawisko tworzenia się zarodków kryształów na szczytach piramid, powstałych

w początkowym okresie wzrostu powłoki. Ilustruje to przykład pokazany na rys. 17 i 18 dla  $\eta = 450$  mV, z tym, że można to obserwować i przy niższych wartościach nadnapięcia. Szybki rozwój kolonii polikrystalicznych powoduje pokrycie w krótkim czasie całej powierzchni elektrody. Pierścienie w obrazie dyfrakcyjnym w żadnym z przypadków nie wskazywały obecności tekstury. Odnosi się to do obserwowanego zakresu grubości powłok tj. w zasadzie nie więcej niż  $1,5 \mu\text{m}$ .

W miarę przesuwania się potencjału w kierunku wartości ujemnych zaznacza się podobna zmiana jak na powierzchni (111), wyrażająca się mniejszą ilością powstających kryształów nieuporzędkowanych i powolniejszym ich wzrostem. Przy  $\eta = 800$  mV prawie wcale nie można znaleźć na powierzchni powłoki kolonii polikrystalicznych, nawet po dłuższych czasach osadzania. Występuje natomiast silny rozwój struktury stanowiącej przedłużenie struktury podłoża a wynikiem tego jest geometryczny charakter zarysów powierzchni powłoki. Badanie mikroskopowe ujawnia na podłożu (100) powstawanie piramid o podstawie kwadratowej. Na powierzchni (110) w tych samych warunkach powstaje układ równoległych grani w kierunku  $[110]$  z pobocznymi odgałęziami wzdłuż  $[100]$  - rys. 19. Silne linie Kikuchiego występują w obrazie dyfrakcyjnym w obu przypadkach wskazując regularność struktury i brak naprężeń.

Pewną ilość obserwacji nad wcześniejszymi stadiami wzrostu powłoki przeprowadzono na podłożu polikrystalicznym (folia miedziana) dla stwierdzenia znaczenia granic ziarn jako miejsca powstawania zarodków nowych kryształów. Przeprowadzono przy tym tylko badania mikroskopowe.

Wyraźne punktowe zarodki nowych ziarn stwierdzono przy  $\eta = 350$  mV po osiągnięciu grubości powłoki ok.  $0,7 \mu\text{m}$ . Dopiero jednak w grubszych powłokach rzędu  $3 \mu\text{m}$  zaznacza się uprzywilejowane powstawanie skupisk polikrystalicznych wzdłuż granic ziarn. To ułatwione powstawanie zarodków na granicach ziarn jest bardziej wyraźne przy  $\eta = 450$  mV, i w tym przypadku widoczne jest w obrazie mikroskopowym już przy grubości powłoki około  $0,7 \mu\text{m}$  - rys. 20. Przy dalszym przesuwaniu potencjału elektrody w kierunku wartości ujemnych, tj. przy  $\eta = 600$  i

800 mV różnice między gęstością zarodków na płaszczyźnie ziarn podłoża a gęstością na ich granicach jeszcze się zwiększają. Przy tym powyżej  $\eta = 600$  mV podobnie jak i na podłożu monokryształicznym zaczyna przeważać tendencja do kontynuowania struktury podłoża. W rezultacie przy  $\eta = 800$  mV nawet przy grubości  $3 \mu\text{m}$  prawie jeszcze nie występują skupiska polikryształiczne, a te które są widoczne przy grubości  $10 \mu\text{m}$  skoncentrowane są w zasadzie na granicach ziarn. Częstym zjawiskiem przy wyższych wartościach nadnapięcia jest występowanie w obszarach niektórych granic ziarn dużych, zorientowanych kryształów płytkowych, przeważnie w postaci równoległych układów - rys. 21.

Przy niewielkiej polaryzacji elektrody uzyskuje się powłoki, w których na skutek kontynuacji struktury podłoża przez powłokę, na przekroju próbki trudno jest metalograficznie ujawnić granicę, odpowiadającą pierwotnej powierzchni katody (np. folii miedzianej). Jest to możliwe jedynie w obszarach, gdzie w procesie wzrostu powłoki występuje bliźniakowanie, widoczne po trawieniu zglądu. Jednakże szybkość wzrostu nie jest jednako- kowa na całej powierzchni podłoża, będąc zależną od jego orientacji (patrz różnice gęstości prądu na podłożu monokryształicznym - rys. 7). W wyniku tego przy  $\eta = 275$  mV i przy średniej grubości powłoki około  $12 \mu\text{m}$  różnice w grubościach pokrycia pomiędzy obszarami poszczególnych ziarn podłoża wynoszą  $2-3 \mu\text{m}$ .

Badania grubszych powłok, odpowiadających wielkości ładunku przeniesionego przez jony miedzi około  $15$  kulombów/cm<sup>2</sup> przeprowadzano drogą obserwacji mikroskopowej przekrojów oraz przez dyfrakcję rentgenowską. Celem tych ostatnich badań było ujawnienie uprzywilejowanych orientacji kryształów powłoki. W punkcie 4.1 omówiono teksturę wytworzoną w folii miedzianej po wyżarzaniu. W zależności od stopnia, w jakim powłoka stanowi kontynuację struktury podłoża, obrazy dyfrakcyjne wykazywały tę samą teksturę.

Pomiędzy  $\eta = 350$  i  $450$  mV grubość warstwy o strukturze odpowiadającej podłożu spada do  $1,5-2 \mu\text{m}$ , co stanowi minimum w obserwowanym zakresie potencjałów. W tych warunkach przy ogólnej grubości powłoki  $10-12 \mu\text{m}$  przeważa struktura polikryształiczna, wykazująca w pewnym stopniu teksturę o osi  $[110]$  prostopadłej do podłoża.

Pojawianie się tej tekstury zostało potwierdzone przez badanie powłok osadzanych na folii żelaznej. W tym przypadku można było oczekiwać, że przy braku wpływu podłoża orientacja uwarunkowana przez zewnętrzne parametry procesu elektrolizy będzie mogła ustalić się od samego początku. Dla uwzględnienia wpływu stężenia wolnego cyjanku badano powłoki z dwu kąpeli, zawierających odpowiednio 0,16 i 0,32 mol/l (CN). Wyniki zestawiono w tabelicy 2.

Tablica 2

Tekstura powłok miedziowych na podłożu żelaza w funkcji nadnapięcia i stężenia wolnego cyjanku (grubość powłok około 12  $\mu\text{m}$ )

Nadnapięcie mV	Oś tekstury, normalna do powierzchni powłoki	
	(CN) 0,16 mol/l	(CN) 0,325 mol/l
200	[111] słaba	[110] słaba
275	[111] słaba	[110] średnia
350	[110] średnia	[110] średnia
450	[110] średnia	[110] średnia
600	[110] średnia	[110] średnia
800	[110] średnia	

#### 4.4. Krystalizacja powłok stopowych

Podobnie jak i przy krystalizacji powłok miedziowych, przy osadzaniu powłok stopowych miedź - cynk na miedzi występuje początkowo kontynuacja struktury podłoża, chociaż w znacznie ograniczonym stopniu. Zjawisko to obserwuje się na przekroju warstwy przy badaniu mikroskopowym jedynie w obszarze niektórych ziarn podłoża, i tylko w niskocynkowej kąpeli 20-2 przy najbardziej dodatnim potencjale katody ( $E - 1,200 \text{ V}$ ). Wpływ podłoża jest w tych obszarach widoczny do grubości około 1,5  $\mu\text{m}$ .

Bardziej szczegółowa obserwacja powierzchni powłok przy użyciu mikroskopu elektronowego ujawnia zawsze we wczesnych

stadiach wzrostu regularny rozwój powierzchni, z powstawaniem utworów o charakterze geometrycznym (grani, piramid itp.) warunkowanym orientacją podłoża. Wzrost tej warstwy jest jednak jednocześnie zakłócany przez zarodkowanie nowych kryształów o większej na ogół szybkości wzrostu. Przy większej grubości powłoki powstaje struktura włóknista o osi włókien ustalającej się ostatecznie w kierunku równoległym do linii prądu.

#### 4.4.1. Krystalizacja powłoki w okresie początkowym

Najwięcej danych na temat początkowego okresu krystalizacji dostarczyły badania cienkich warstw osadzanych na powierzchni monokryształów miedzi. Obserwacja mikroskopowa, w szczególności za pomocą mikroskopu elektronowego i równoległe badania metodą dyfrakcji elektronowej pozwoliły na ustalenie zmian morfologii i struktury powierzchni w różnych stadiach osadzania. Jak można było przewidywać na podstawie różnic pomiędzy wartościami gęstości prądu przy różnych orientacjach podłoża, charakter powierzchni powłoki jest bardzo zależny od tej orientacji.

Przy względnie niskiej polaryzacji elektrody zjawiskiem wspólnym dla wszystkich orientacji podłoża jest tworzenie się zarodków o płaszczyźnie (111) równoległej do powierzchni katody. Najwyraźniej można to było obserwować w zakresie potencjałów  $E = -1,200 \pm -1,350$  V, to znaczy przy dodatnim skraju zakresu objętego badaniami.

Na powierzchni (111) monokryształu powstające zarodki utrzymują koherencję na granicy podłoża/powłoka, w wyniku czego tworzące się kryształy są w pełni zorientowane na płaszczyźnie elektrody i struktura powłoki odpowiada obserwowanej poprzednio przy miedzi kontynuacji struktury podłoża. Podobny jest też obraz powierzchni powłoki uzyskiwany przy pomocy mikroskopu elektronowego. Powstają układy trójkątnych piramid jak na rys. 14. Liczebność piramid w porównywalnych stadiach wzrostu powłoki zwiększa się przy rosnącej polaryzacji. W późniejszych stadiach wzrostu, odpowiadających grubości powłoki około  $1,5 \mu\text{m}$  obserwuje się wypełnianie przestrzeni pomiędzy piramidami, ale nawet przy tym w obrazie dyfrakcyjnym nie można zau-

ważyc śladów nieuporządkowanej krystalizacji. Charakterystycznym zjawiskiem natomiast, poza występującym analogicznie jak w przypadku miedzi bliźniakowaniem, jest zwiększenie intensywności występowania błędów ułożenia. Obecność tych ostatnich powoduje pojawienie się linii w obrazie dyfrakcyjnym - rys. 22. Widoczne tam pionowe linie odpowiadają usytuowaniu błędów ułożenia w płaszczyznach (111) równoległych do powierzchni powłoki. Widoczny na rys. 22 jest również wtórny, mniej intensywny układ refleksów, wywołany zjawiskiem podwójnej dyfrakcji.

W kąpielach 20-2 i 20-10 przy potencjale około  $E = -1,400$  V, tj. w obszarze maksimum zawartości cynku w powłoce (patrz rys. 9) przy grubości powłoki rzędu  $1,5 \mu\text{m}$  obserwuje się w obrazie dyfrakcyjnym obecność pierścieni, świadcząca o zwiększonym udziale krystalizacji nieuporządkowanej. Od momentu jej pojawienia się jednak widoczna jest jednocześnie także częściowo tekstura o osi  $[111]$  normalnej do powierzchni katody - rys. 23. W dalszym ciągu zatem utrzymuje się tendencja do tworzenia zarodków z płaszczyzną najgęstszego ułożenia atomów równoległą do powierzchni elektrody. Zmiana charakteru krystalizacji pojawia się w miarę zwiększania polaryzacji dopiero przy potencjale około  $-1,550$  V.

Przy wyższym stężeniu cynku w elektrolicie (kąpiel 20-10) nie zauważa się istotnych różnic w procesie krystalizacji w porównaniu z kąpielą niskocynkową. W zakresie potencjałów  $E = -1,350 + -1,500$  V jedynie obecność błędów ułożenia występuje w kąpeli 20-10 wyraźniej. Przy niskiej polaryzacji powierzchnia powłok z wyższą zawartością cynku jest mikroskopowo gładka i powoduje pojawianie się wydłużonych refleksów w obrazie dyfrakcyjnym.

Ciekawym jest, że przy  $E = -1,345$  V, kiedy zawartość cynku w powłoce osiąga maksimum (około 45%) i normalnie powinna pojawiać się faza  $\beta$ , nie ma śladów jej obecności w obrazie dyfrakcyjnym. W niewielkim stopniu też obserwuje się krystalizację nieuporządkowaną przy grubości powłoki poniżej  $1,5 \mu\text{m}$ .

Na powierzchni (100) podłoża krystalizacja przy względnie niewielkiej polaryzacji jest bardzo powolna, jak świadczą o tym małe wartości gęstości prądu. Wzrost przez kontynuację



struktury podłoża jest przy  $E = -1,250$  V minimalny. Powierzchnia powłoki pozostaje bardzo gładka a obraz dyfrakcyjny wykazuje refleksy wydłużone w kierunku normalnym do powierzchni próbki. Pojawiające się pierwsze ziarna mają postać płaskich okrągłych tarczki o nieregularnej powierzchni - rys. 24.

Przy najbardziej dodatnim badanym potencjale ( $E = -1,250$  V) rozrost tych ziarn jest względnie powolny, natomiast powierzchnia katody pokrywa się rosnącą ilością nowych ziarn tworzących grupy często o geometrycznych zarysach - rys. 25. Krawędzie tych skupisk przebiegają wzdłuż  $[110]$ .

Tworzenie się zarodków nowych kryształów, występujące w kąpielu 20-2 w zakresie  $-1,250 + -1,325$  V i w kąpielu 20-10 przy  $-1,270$  V nie może wykazywać koherencji tak jak to miało miejsce na powierzchni (111) podłoża. Tym niemniej zarodki powstają tak, że niezależnie od tego że ich płaszczyzna (111) ustawiona jest równolegle lub pod małym kątem do podłoża, zachowują one określony związek z kierunkami krystalograficznymi płaszczyzny na której powstają. Wzrost stężenia cynku w kąpielu zakłóca w pewnej mierze tą regularność.

Jeżeli więc ograniczyć się do kąpielu niskocynkowej można stwierdzić, że znaczna część powstających zarodków jest zorientowana tak, że gęsto ułożone rzędy atomów  $[110]$  w płaszczyźnie (111) ustawione są równolegle do analogicznych rzędów płaszczyzny (100) podłoża. Niezgodność w konfiguracji płaszczyzn krystalograficznych zarodka i podłoża powoduje pochylenie płaszczyzny zarodka o  $5\div 6^\circ$  z położenia ściśle równoległego. Pokazano to na rys. 26, uwidaczniającym obraz dyfrakcyjny w azymucie  $[110]$  podłoża. Przy dalszym wzroście powłoki, w granicach obserwowanych grubości, obraz dyfrakcyjny nie ulega zmianie. Można zauważyć, że powstawanie bliźniaków w płaszczyźnie (111) podstawy nowych ziarn ma miejsce tak samo jak przy poprzedniej orientacji podłoża.

W kąpielu 20-10 rozwój zarodków prowadzi do powstania podobnych płaskich ziarn, różniących się mniej regularnymi kształtami i nie wykazującymi prostoliniowych krawędzi. Obraz dyfrakcyjny uwidacznia jedynie w słabym stopniu teksturę  $[111]$ .

Przy bardziej ujemnych wartościach potencjału wzrost powłoki przez zarodkowanie ziarn o teksturze [111] jest poprzedzany i uzupełniany przez rozwój powierzchni z powstawaniem utworów piramidalnych - rys. 27. W początkowym okresie wzrostu piramidy tworzą często szeregi wzdłuż [110]. Wielkość piramid przy porównywalnych grubościach powłoki maleje szybko w miarę wzrostu polaryzacji, zwiększa się natomiast w tym samym stopniu ich liczebność na jednostkę powierzchni.

W kąpielach 20-10 przy  $E = -1,345$  V widoczna jest w obrazie dyfrakcyjnym obecność fazy  $\beta$ , w postaci ciągłych pierścieni bez śladów tekstury. Faza  $\alpha$  w tych warunkach wykazuje teksturę słabą i widoczną dopiero przy większej grubości powłoki, co najmniej  $1,5 \mu\text{m}$ . Pojawianie się w obrazie dyfrakcyjnym ciągłych pierścieni odpowiadających krystalizacji nieuporządkowanej jest dla faz  $\alpha$  i  $\beta$  jednoczesne. Ponieważ refleksy fazy  $\beta$  nie są widoczne przy cieńszych powłokach, można przypuszczać, że faza ta wydzielona jest jedynie przy krystalizacji nieuporządkowanej i koncentruje się w polikrystalicznych skupiskach, analogicznych do skupisk widocznych na rys. 27. Obraz powierzchni powłoki w mikroskopie elektronowym jest przy tym taki sam jak w kąpielach niskocynkowej przy  $E = -1,400$  V.

Pewnego wyjaśnienia wymaga określenie "skupiska polikrystaliczne", użyte w stosunku do okrągłych ziarn, pokazanych np. na rys. 27. Mimo że powstają one przez rozwój epitaksjalnie (po większej części) utworzonych zarodków, poszczególne ziarna nie stanowią jednolitych kryształów. Na podstawie danych uzyskanych za pomocą dyfrakcji można sądzić, że chodzi tu o utwory złożone z równoległych warstw o przeważającej orientacji [111] ale obróconych względem siebie o różne kąty. Rozrost takich ziarn zachodzi głównie na boki, równoległe do powierzchni podłoża. Gęstość zarodkowania omawianych skupisk o teksturze [111] zmniejsza się w obydwu kąpielach przy potencjale katody zbliżającym się do  $E = -1,500$  V. Jednocześnie występuje bardzo znaczne rozdrobnienie utworów piramidalnych powierzchni. W kąpielach 20-10 w zakresie  $E = -1,345 + -1,500$  V pojawiają się błędy ułożenia w płaszczyznach  $\{111\}$  nachylonych pod kątem  $54,5^\circ$  do powierzchni podłoża.

Przebieg krystalizacji na powierzchni (110) podłoża monokrystalicznego jest w znacznym stopniu analogiczny do opisanego na powierzchni (100). Występuje tu ta sama tendencja do powstawania tekstury [111] przy mniejszej polaryzacji. W kąpeli 20-2 kryształy tworzące się przy  $E = -1,250$  V wykazują częściowo orientację w płaszczyźnie podłoża, chociaż występuje ona w późniejszym stadium wzrostu niż na powierzchni (100). Zarodki powstają tak, że przy płaszczyźnie (111) równoległej do podłoża, rzędy [110] atomów podłoża i zarodka układają się równoległe do siebie. Poza tym jednak znaczna część powłoki składa się z ziarn nieuporządkowanych i udział ich w strukturze jest większy niż na podłożu (100).

Przy niewielkiej polaryzacji powierzchnia powłoki pod mikroskopem jest nieregularna. W zakresie  $E = -1,300 + -1,500$  V obok opisanych poprzednio polikrystalicznych skupisk powstaje bruzdowa struktura powierzchni, o kierunku grani równoległym do [110] podłoża. Pokazano to na rys. 28. Zjawisko tworzenia się struktury bruzdowej odpowiada powstawaniu utworów piramidalnych na podłożu (100) i staje się bardziej wyraźne przy wyższej zawartości cynku w kąpeli. Faza  $\beta$  w obszarze, w którym występuje, zdaje się jak w poprzednim przypadku skupiać w polikrystalicznych koloniach.

Podobnie jak i przy podłożu (100), tekstura [111] w obszarach polikrystalicznych skupisk staje się wyraźniejsza w miarę wzrostu grubości powłoki.

Pomiędzy  $E = -1,500$  i  $-1,600$  V następuje zmiana charakteru krystalizacji, zauważalna przy wszystkich orientacjach podłoża. Poprzednio, większa intensywność wzrostu w kierunku linii prądu ujawniała się co najwyżej w bardziej widocznej kontynuacji struktury podłoża przez przedłużanie płaszczyzn {111}, nachylonych w stosunku do powierzchni. Przy bardziej ujemnych potencjałach pojawia się zarodkowanie kryształów zorientowanych tak, że płaszczyzny najgęstszego ułożenia atomów przyjmują położenie bardziej równoległe w stosunku do linii prądu.

Na podłożu o orientacji (111) przy  $E = -1,650$  V, we wstępnych stadiach wzrostu powierzchnia powłoki pozostaje względnie gładka, bez widocznych utworów piramidalnych. Na powierzchni

tej tworzą się kryształy w postaci płytek - rys. 29 pokazuje ich obecność już przy średniej grubości powłoki rzędu 180 nm. Obraz dyfrakcyjny wskazuje krystalizację w dużej mierze nieuporządkowaną, o słabo tylko wyrażonej teksturze. Ta ostatnia odpowiada orientacji ziarn przy której płaszczyzna (211) jest równoległa do podłoża, z kierunkiem [110] wspólnym dla obu płaszczyzn. Z drugiej strony odpowiada to sytuacji, w której najgęściej obsadzone płaszczyzny (111) powłoki są prostopadłe do podłoża. Obecność tekstury [211] jest widoczna na obrazie dyfrakcyjnym rys. 30, otrzymanym z powłoki o grubości 0,7  $\mu\text{m}$ . Na podstawowy układ refleksów od podłoża nałożony jest układ pierścieni z maksimami odpowiadającymi odbiciom od płaszczyzny (211).

W miarę upływu czasu nieuporządkowana krystalizacja rozwija się na rosnącym obszarze powierzchni. Charakterystycznym zjawiskiem jest tworzenie się skupisk, które zapoczątkowane pojedynczym kryształem, powiększają swój obszar wykazując bardzo różne orientacje płytek - rys. 31. Pomiędzy skupiskami powierzchnia powłoki wykształca jedynie słabo zaznaczone ściany, nachylone pod małymi kątami do podłoża.

Przy bardziej ujemnych potencjałach powstawanie zarodków jest opóźnione i krystalizacja nieuporządkowana pojawia się przy  $E = -1,850$  V dopiero przy grubości powłoki około 0,7  $\mu\text{m}$ . Zarodkowanie i wzrost kryształów prowadzi do wytworzenia jedynie rzadkich skupisk o tak samo słabo wyrażonej teksturze [211]. Znaczna część powierzchni powłoki pozostaje względnie płaska, z pewną ilością niskich piramid rozrastających się w kierunkach bocznych.

Przy wyższych zawartościach cynku, uzyskiwanych w kąpielach 20-10 pojawianie się krystalizacji nieuporządkowanej jest opóźnione w stosunku do kąpeli niskocynkowej. Nawet przy  $E = -1,670$  V pojawia się ona dopiero przy grubości powłoki około 0,7  $\mu\text{m}$ . Przy  $E = -1,870$  V struktura jest drobniejsza niż w kąpielach 20-2 i mniej regularna. Powstawanie ziarn o orientacji [211] jest widoczne już w najcieńszych powłokach, później towarzyszy mu krystalizacja nieuporządkowana i pojawianie się błędów ułożenia w płaszczyznach  $\{111\}$  nachylonych do podłoża.

Na podłożu (100) zmiana warunków krystalizacji prowadzi przy  $E = -1,500$  V do wystąpienia pewnej ilości kryształów w postaci płytek o orientacji [211]. W dalszym ciągu jednak zachowuje się (przy większej grubości powłoki) tekstura [111] w rozrastających się skupiskach polikrystalicznych. Uzyskiwany obraz mikroskopowy podobny jest do pokazanego na rys. 34.

Na tym samym podłożu przy  $E = -1,650$  V w obu rodzajach kąpieli struktura powłoki stanowi po większej części kontynuację struktury podłoża. Występuje wprawdzie pewna ilość kryształów płytkowych w skupiskach, orientacja ich jednak wydaje się być przypadkowa a szybkość wzrostu stosunkowo niewielka. Wskutek tego przy grubszych powłokach ciągle pierścienie w obrazie dyfrakcyjnym są mniej widoczne niż przy powłokach cienkich, do  $0,7 \mu\text{m}$ .

Jeżeli chodzi o morfologię powierzchni, w kąpieli 20-2 wynikiem krystalizacji uwarunkowanej przez podłoże jest powstawanie prostoliniowych grani, ułożonych równolegle do [110] i przypuszczalnie utworzonych przez ściany  $\{111\}$ . W późniejszych stadiach wzrostu można łatwiej zaobserwować, że ściany te zawierają stopnie - rys. 32 - charakterystyczne dla wzrostu warstwowego (layer growth).

W tych samych warunkach, w kąpieli o wyższej zawartości cynku powstają tak piramidy o kwadratowej podstawie jak i odcinki grani, ułożone wzdłuż [110]. W obrazie dyfrakcyjnym nie dostrzega się wyraźnych śladów błędów ułożenia. Przy najbardziej ujemnym potencjale badanego zakresu, około  $-1,850$  V spotyka się ten sam charakter krystalizacji, dający w wyniku jedynie znacznie drobniejszą strukturę. W kąpieli 20-2 powierzchnia powłoki wykształca piramidy o kwadratowej podstawie z pewną ilością skupisk kryształów nieuporządkowanych. W kąpieli 20-10 obserwuje się obecność bliźniaków w płaszczyznach  $\{111\}$ , widoczną przy dyfrakcji wyraźnie już w powłokach grubości  $180\text{nm}$ . W późniejszym stadium wzrostu powstawanie kryształów bliźniaczych na bocznych ścianach piramid zmienia ich kształt jak pokazano na rys. 33. Pewne skupiska polikrystaliczne widoczne na zdjęciu wykazywały jedynie bardzo słabą teksturę [211].

Na podłożu (110) przy  $E = -1,500$  V pojawiają się, tak jak i w poprzednim przypadku, kryształy w postaci płytek, zorientowane w stosunku do podłoża i rosnące najszybciej w kierunku normalnym do powierzchni - rys. 34. Szybkość powstawania zarodków i wzrostu tych kryształów nie jest jednak duża i obraz dyfrakcyjny uzyskany z grubszej powłoki - około  $3 \mu\text{m}$  - wykazuje jedynie teksturę  $[111]$ , symetryczną względem osi normalnej do powierzchni.

Przy potencjale  $E = -1,650$  V pojawia się ponownie struktura bruzdowa powierzchni i skupiska kryształów płytkowych o słabej teksturze  $[211]$ . Udział krystalizacji nieuporządkowanej jest w porównywalnych warunkach mniejszy niż na podłożu (100). Poza tą różnicą charakter zmian przy rosnących ujemnych wartościach potencjału jest analogiczny jak w przypadku podłoża (100). Tak samo występuje zjawisko zwiększonej intensywności powstawania utworów bliźniaczych w kąpielach 20-10, zakłócających regularność zarysów powierzchni powłoki.

Badania powłok osadzanych na podłożu polikrystalicznym dostarczyły dodatkowych spostrzeżeń dotyczących początkowego okresu wzrostu powłoki.

Gęstość powstawania zarodków przy niezbyt znacznej polaryzacji ( $E = -1,200 + -1,500$  V) związana jest w wyraźny sposób z orientacją ziarn podłoża - rys. 35. Tak samo jak na podłożu monokrystalicznym rozwój zarodków prowadzi do powstawania płaskich, okrągłych skupisk, stanowiących polikrystaliczne kolonie o mniej lub więcej wyraźnej teksturze  $[111]$ . W przekroju warstwy skupiska te dają początek włóknom, skierowanym prostopadle do podłoża.

Niekiedy jednak, jak na rys. 36, początkowy kierunek włókien w obszarach niektórych ziarn jest odchylony od normalnej. Zjawisko to występuje jako typowe w zakresie potencjałów, w których spotyka się teksturę  $[111]$ . Analiza kątów pomiędzy włóknami we wspomnianej warstwie pośredniej a śladami płaszczyzn  $\{111\}$  podłoża, ujawnianymi przez trawienie, zglądu daje podstawę sądzić, że w tych przypadkach tworzenie się zarodków następuje na płaszczyznach  $\{111\}$  nachylonych pod małym kątem do pierwotnej powierzchni katody. Chodzi tu w rzeczywistości

o kąt bliski  $20^\circ$ , w ziarnach, w których jeden układ płaszczyzn (111) usytuowany jest prostopadle do powierzchni granicznej (patrz tekstura folii miedzianej - rozdz. 4.1). Można przyjąć, że utworzenie się ścian (111) na powierzchni podłoża następuje w wyniku wypełniania mikrostopni w pierwszym stadium wzrostu powłoki. Istotnym jest stwierdzenie, że orientacja zarodków jest w tym przypadku niewątpliwie narzucona przez podłoże i wzrost następuje w kierunku normalnym do płaszczyzny zarodka a nie normalnym do płaszczyzny elektrody.

Sprzyjający wpływ płaszczyzny (111) jako podłoża na powstawanie zarodków wynikał już z obserwacji przebiegu krystalizacji na powierzchni monokryształów. Podobny efekt można także zauważyć przy osadzaniu powłoki miedź - cynk na powierzchni cynku, wydzielonego w kąpeli cynkowej na folii aluminiowej. Serię takich doświadczeń wykonano dla uzyskania cienkich warstw, przy czym podłoże aluminium i cynku rozpuszczano w roztworze NaOH. Z rys. 37, przedstawiającym obraz elektronowy warstwy mosiądzu i wzmacniającej ją repliki węglowej wynika, że wydzielanie powłoki rozpoczyna się w obszarach heksagonalnych kryształów cynku, na płaszczyznach najgęstszego ułożenia atomów. Przez dyfrakcję elektronową w tych obszarach można ujawnić, że płaszczyzny najgęstszego ułożenia kryształów powłoki są też równoległe do podłoża. Ponieważ różnica odległości międzyatomowych w danym przypadku nie przekracza 4%, zachodzi możliwość zachowania koherencji na granicy faz z odpowiednim obniżeniem energii potrzebnej do utworzenia dwuwymiarowego zarodka.

#### 4.4.2. Znaczenie granic ziarn w procesie tworzenia zarodków

Ogólnie biorąc, obserwacja mikroskopowa powierzchni powłoki osadzonej na podłożu polikrystalicznym wykazuje taki sam charakter zmian jak w przypadku monokryształu. Zasadniczą różnicę wprowadza obecność granic ziarn, stanowiących obszary o zwiększonej gęstości defektów. W warunkach, w których wzrost powłoki następuje w głównej mierze przez kontynuację struktury podłoża granice ziarn nie odgrywają szczególnej roli. Można to zauważyć przy osadzaniu powłok przy niewielkiej polaryzacji,

kiedy często wzdłuż granicy ziarn powstaje bruzda, rozdzielająca obszary o warstwowym charakterze wzrostu.

Z chwilą rozpoczęcia tworzenia zarodków nowych kryształów, granice ziarn są często miejscem skupiania się zarodków, w wyniku czego powstają wały, wzniesione ponad otaczającą je powierzchnię. Ten sprzyjający wpływ granic ziarn obserwuje się tak w zakresie potencjałów, w którym tworzą się skupiska o teksturze [111], jak w warunkach gdy powstają kryształy płytkowe rosnące w kierunku normalnym do powierzchni. W trakcie przeprowadzonych badań nie można było wyznaczyć orientacji poszczególnych ziarn podłoża, nie sprawdzono więc jakie granice wywierają określony wpływ w dwu przytoczonych przypadkach.

W kąpieli 20-2 i 20-10 jak wspomniano, gęstość polikrystalicznych skupisk maleje w miarę zbliżania się do potencjału  $E = -1,500$  V. Nie odbija się to jednak w sposób wyraźny na gęstości zarodkowania na granicach ziarn, w wyniku czego uprzywilejowanie wzrostu na granicach ziarn staje się bardziej widoczne. Pokazuje to rys. 38. Przy bardziej ujemnych potencjałach tworzące się na granicach ziarn kryształy w postaci dużych płytek wykazują określoną orientację w stosunku do sąsiadujących ziarn, tworząc często równoległe układy podobnie jak to pokazano poprzednio w przypadku miedzi (rys. 21).

Przy  $E = -1,850$  V, gdy intensywność krystalizacji nieuporządkowanej poważnie się zmniejsza, zanika również uprzywilejowane zarodkowanie kryształów na granicach ziarn. Zjawisko to jest różne od opisanego poprzednio przy osadzaniu powłok miedziowych w tych samych warunkach.

#### 4.4.3. Tworzenie się struktury w grubszych powłokach

Jak wynikało z obserwacji początkowych stadiów krystalizacji, przy niewielkiej polaryzacji (i niewielkiej zawartości cynku w powłoce) może występować bądź kontynuacja struktury podłoża, bądź powstawanie zarodków nowych ziarn. Szybkości wzrostu powłoki są w obu przypadkach różne - w obszarach, gdzie zachodzi zarodkowanie, wzrost jest opóźniony w porównaniu z obszarami wzrostu warstwowego. Szybkość wzrostu powłoki jest również funkcją gęstości zarodków na jednostkę powierzchni,



zależną od orientacji podłoża. W rezultacie, przy średniej grubości powłoki około  $10\ \mu\text{m}$  różnice pomiędzy obszarami poszczególnych ziarn podłoża pozwalają przy obserwacji mikroskopowej powierzchni rozpoznać zarys tych ziarn. Różnice w szybkości wzrostu są większe jeżeli obniżyć temperaturę kąpeli z  $40^{\circ}\text{C}$  do  $25^{\circ}\text{C}$ . Ponieważ jednak kontynuacja struktury podłoża ustaje stosunkowo szybko, różnice te nie dochodzą do wartości przytoczonych poprzednio przy omawianiu powłok miedziowych.

Badania grubszych powłok prowadzono, obserwując powierzchnię powłoki oraz strukturę, ujawnianą na przekroju warstwy po odpowiednim trawieniu. W uzupełnieniu badań mikroskopowych stosowano metody dyfrakcji rentgenowskiej, do ustalenia tekstury a także do dokładnego wyznaczenia stałych sieciowych.

Wspomniano poprzednio zjawisko tworzenia się w obszarach niektórych ziarn podłoża warstwy pośredniej włókien, ułożonych w kierunku normalnym do płaszczyzn (111), a nie do powierzchni elektrody (rys. 37). Warstwa ta osiąga znaczne grubości przy niewielkiej polaryzacji, dochodząc w niektórych przypadkach do  $8\ \mu\text{m}$  przy  $E = -1,250\ \text{V}$  (w kąpeli 20-2). Jest ona mniej rozwinięta przy bardziej ujemnych potencjałach i zanika przy  $E = -1,400\ \text{V}$ . Mniejsze są też grubości warstwy pośredniej przy porównywalnych wartościach potencjału w kąpeli o wyższej zawartości cynku. Nie występuje ona zupełnie w pobliżu  $E = -1,345\ \text{V}$ , gdzie przy maksymalnej zawartości cynku w powłoce krystalizacja jest nieuporządkowana i nie ujawnia w okresie początkowym wyraźnej tekstury.

Pewną ilość badań przeprowadzono przy temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$ . Zmiany przebiegu krzywych polaryzacji i różnice w składzie chemicznym uzyskiwanych powłok opisano w rozdz.4.2. Jeżeli chodzi o strukturę, różnice uwidaczniane na przekroju powłoki polegają m.in. na dalej sięgającym lokalnym przedłużaniu struktury podłoża przy  $E = -1,250\ \text{V}$ . Przy tym samym potencjale znacznie słabiej natomiast wykształca się warstwa pośrednia. Maksymalną jej grubość, około  $6\ \mu\text{m}$  obserwuje się przy  $E = -1,350 + -1,400\ \text{V}$ , w zakresie, w którym przy wyższej temperaturze zjawisko już zanika.

Tekstura powłok miedź - cynk.  
(Wskazane osie włókien prostopadłe do powierzchni elektrody)

Potencjał katody (w odnies. do elekt. kalomel.)	K a p i e l		
	20-2 25°C	20-2 40°C	20-10 40°C
- 1,200	słaba [111]	silna i bardzo silna [111]	
- 1,300	średnia [111]		słaba [111] [111] i silna [110]
- 1,400	silna [111]		średnia [111]
- 1,500		średnia i słaba [111]	
- 1,600	słaba [211] (1)	słaba [211] (1)	
- 1,700			silna [211] (1)
- 1,800	silna [211] i słaba [110] (2)		
- 1,900		[211] i silna [110] (2)	[211] (1) silna i słaba [110]

(1) [111] w płaszczyźnie podstawy (211) równoległy do kier. walcowania podłoża

(2) [110] w płaszczyźnie podstawy (110) równoległy do kier. walcowania podłoża.

W kąpielach 20-2, zarówno przy 25° jak i przy 40°C struktura włóknista w strefie zewnętrznej, po przekroczeniu warstwy pośredniej, staje się bardziej gruboziarnista w miarę wzrostu ujemnych wartości potencjału (zmniejsza gęstość tworzenia zarodków). Przy tym kierunek włókien staje się w mniejszym stopniu ściśle normalny do powierzchni elektrody.

Większość próbek z grubszymi powłokami rzędu 10-12  $\mu\text{m}$  poddano badaniom tekstury, używając dyfraktometru i przystawki do automatycznej rejestracji przekrojów figur biegunowych. Szczegółowe wyniki dla różnych warunków osadzania powłok zestawiono w tablicy 3. Widocznym jest, że jakkolwiek typ tekstury [111], charakterystyczny dla mniejszych polaryzacji występuje z różną intensywnością w zależności od potencjału, przejście do tekstury [211] pojawia się w przybliżeniu przy tej samej wartości E. Różnice w stopniu rozwoju tekstury uwiadcniają się przy porównaniu wyrazistości maksimum, uzyskiwanych w figurach biegunowych a odpowiadających określonym refleksom. Przy dodatnim krańcu badanego zakresu potencjałów, w obszarze  $E = -1,200 + -1,300 \text{ V}$ , przy temperaturze 40°C, intensywność promieniowania odpowiadającego refleksowi (222) spada do 50% przy odchyleniu płaszczyzny próbki o 5-7,5° od położenia właściwego maksimum. W tych samych warunkach przy temperaturze 25°C porównywalne odchylenie wynosi 10-15°, a więc dwa razy tyle. Odwróconą sytuację spotyka się przy E około -1,450 V, gdzie tekstura powłok uzyskanych przy niższej temperaturze jest bardziej wyraźna.

Tekstura typu [211] występująca przy potencjałach E -1,600V była zauważalna już w cienkich powłokach uzyskiwanych na monokryształach. Zrozumiałą jest więc jej związek z orientacją podłoża, wskazany w tabl. 3. Można tu przypomnieć, że sama folia miedziana stosowana na katody wykazywała teksturę rekryystalizacji (patrz rozdz. 4.1). W przypadku ziarn zorientowanych tak, że płaszczyzna (111) jest normalna do powierzchni folii, ta ostatnia jest równoległa do płaszczyzn (211). Znaczny udział płaszczyzn (211) sprzyja z kolei epitaksjonałnemu tworzeniu zarodków z zachowaniem koherencji na płaszczyźnie podziału, a tym samym z pełnym zorientowaniem zarodka w tych

obszarach. Ta tendencja, równoważna prostej kontynuacji struktury podłoża przez powłokę, staje się tym wyraźniejsza im bardziej ujemny jest potencjał elektrody. Około  $E = -1,800$  V pojawia się nowa orientacja ziarn, o osi  $[110]$  normalnej do powierzchni katody. Tutaj również występuje zależność pomiędzy teksturą powłoki a teksturą podłoża, chociaż jest to trudniejsze do uzasadnienia niż w poprzednim przypadku. Nie obserwowano bowiem tekstury  $[110]$  w cienkich warstwach i można by sądzić, że rozwój jej, tak jak w przypadku miedzi, następuje wskutek uprzywilejowanego rozwoju pewnych płaszczyzn sieciowych z pierwotnie nieuporządkowanego lub w małym stopniu uporządkowanego zbioru kryształów.

Charakterystyczną kontynuację struktury podłoża w obszarze ziarna o orientacji zbliżonej do  $[211]$  pokazano na rys. 39. Widoczne jest częste zakłócanie wzrostu przez tworzenie bliźniaków a także bardziej intensywny wzrost kryształów na granicach ziarn. W kąpielach 20-2 przy potencjale  $E = -1,850$  V struktura ujawniana w przekroju jest jeszcze bardziej gruboziarnista, a kontynuacja struktury podłoża w obszarach niektórych ziarn obserwowana jest do grubości rzędu  $12 \mu\text{m}$ , tj. nie jest przerywana w momencie przerywania procesu osadzania powłoki.

Zwiększenie zawartości cynku w kąpielach do  $10 \text{ g/l}$  nie wprowadza zasadniczych zmian w strukturze powłok. W zakresie  $E = -1,200$  +  $-1,300$  V można zauważyć, że włókna widoczne w przekroju warstwy nie utrzymują położenia prostopadłego względem powierzchni elektrody, lecz tworzą wiązki rozbieżne w kierunku wzrostu. Znajduje to odbicie w figurach biegunowych, gdzie np. maksymalną intensywność refleksów (222) znajduje się nie w kierunku normalnym do powierzchni katody, ale pod kątem około  $10^\circ$  symetrycznie wokół niego. Gęstość powstawania zarodków uzależniona jest od orientacji ziarn podłoża i powierzchnia zewnętrzna powłok o grubości ok.  $12 \mu\text{m}$  pozwala rozpoznać zarysy tych ziarn.

Przy potencjale elektrody  $E = -1,350$  V zawartość cynku wzrasta do około  $45\%$  i pojawia się faza  $\beta$ . Występuje ona wyraźnie przy badaniu na dyfraktometrze. Potwierdzono przy tym podawaną wartość parametru sieci  $a = 2,97 \text{ \AA}$ . Struktura powłoki

jest jednak za drobna dla mikroskopowego ujawnienia fazy  $\beta$  przy zastosowaniu zwykłych metod metalograficznych. Można jedynie rozróżnić nieco większy kontrast pomiędzy poszczególnymi włóknami przy trawieniu stężonym  $\text{HNO}_3$ .

W niektórych próbkach, w których faza  $\beta$  nie została wydzielona, występowała tekstura mieszana, częściowo [111] ale głównie silna [110]. Natomiast tam gdzie faza  $\beta$  występowała, nie stwierdzono jej uprzywilejowanej orientacji a również i tekstura fazy  $\alpha$  była w tych przypadkach słabo wyrażona. Jest to zgodne z tym, co stwierdzono przy badaniu cienkich powłok. Są dane wskazujące, że faza  $\alpha$  zachowuje nadal w pewnym stopniu teksturę [111].

W stosunku do kąpeli 20-2, struktury otrzymane w kąpeli wysokocynkowej przy  $E = -1,670$  V są znacznie bardziej drobnoziarniste, występuje przy tym ta sama tendencja do tworzenia bliźniaków. Przy  $E = -1,870$  V powstają duże ziarna kolumnowe z licznymi granicami bliźniaków poprzecznymi do kierunku wzrostu kolumn.

Trawienie nadsiarczanem amonu pozwala przy nieco ukośnym oświetleniu ujawnić pod mikroskopem optycznym warstwowość struktury powłok, uzyskanych w pewnych warunkach. Odnosi się to w szczególności do większości powłok, otrzymanych z kąpeli 20-2 przy temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Przykład dobrze widocznej warstwowości struktury podano na rys. 40. Przy bardziej ujemnych potencjałach i wyższych gęstościach prądu warstwowość jest znacznie mniej wyraźna, chociaż ślady jej można wykryć przy  $25^\circ\text{C}$  nawet przy najbardziej ujemnym skraju badanego zakresu. Wzrost temperatury do  $40^\circ\text{C}$  powoduje zanik zjawiska, poza przypadkiem powłok otrzymanych przy  $E = -1,250$  V, ale i wtedy efekt jest słaby i obserwacja wymaga starannego doboru oświetlenia.

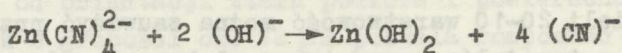
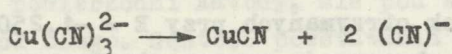
W kąpeli 20-10 warstwowość można zauważyć przy większości badanych potencjałów: przy tym w słabym stopniu przy dodatnich potencjałach, lepiej w średnim zakresie, i znowu słabiej przy najbardziej ujemnym skraju. Nie można dostrzec warstwowości w powłokach otrzymanych przy  $E = -1,870$  V, ale może to być wynikiem stosunkowej gruboziarnistości struktury.

Badanie fluktuacji składu w przekroju warstwy za pomocą mikrosondy elektronowej nie mogło ujawnić opisywanych zjawisk z uwagi na zbyt dużą powierzchnię obszaru wzbudzenia (przy średnicy wiązki elektronów ok.  $1 \mu\text{m}$  średnica tego obszaru jest w przybliżeniu dwukrotnie większa). Przeważająca ilość pomiarów zawartości miedzi i cynku wykazała równomierność składu powłoki wzdłuż normalnej do powierzchni elektrody. W przypadkach gdzie wystąpiły zakłócenia można to było powiązać z błędami przygotowania powierzchni próbki. W szczególności nie obserwowano gradientów zawartości składnika stopowego na grubości powłoki, jak to spotykano niekiedy przy osadzaniu powłok w warunkach galwanostatycznych.

## 5. DYSKUSJA WYNIKÓW

Zgodnie z przyjętym modelem drogi jonu, z elektrolitu do miejsca wbudowania w sieć krystaliczną powłoki, na kinetykę reakcji elektrodowej wywiera wpływ najbardziej powolne stadium procesu. Przy niskich wartościach nad napięcia jest nim przeważnie dyfuzja powierzchniowa, przy wyższych - częściej stadium przeniesienia ładunku elektrycznego (charge transfer).

W przypadku wydzielania miedzi i cynku z zespolonych jonów cyjankowych kinetyka procesu jest bardziej złożona wskutek faktu, że kompleks, z którego następuje wyładowanie jonu nie jest identyczny ze stabilnym kompleksem przeważającym w elektrolicie. Przebiegające w warstwie podwójnej reakcje rozkładu kompleksów:



wpływają na zmianę zależności pomiędzy potencjałem elektrody a gęstością prądu w stanie nieustalonym. Wpływ ten nakładają się na wpływ dyfuzji - tak w elektrolicie jak i dyfuzji powierzchniowej - bardzo utrudnia ewentualną analizę stanów przejściowych włączenia i interpretację teoretyczną zjawisk.

Ograniczona ilość doświadczeń związanych z analizą stanów przejściowych przy potencjostatycznym wydzielaniu miedzi pozwoliła na przybliżone określenie wartości współczynnika przenoszenia (transfer coefficient)  $\alpha$ , dla porównania z wynikami bardziej szczegółowej pracy [10]. Z pomiaru nachylenia krzywych polaryzacji anody przy  $\eta \gg \frac{RT}{F}$  otrzymano  $\alpha = 0,31$ . Jest to wynik zbliżony do podanego przez Costę, który podaje  $\alpha = 0,38 \pm 0,04$ . Wartość prądu wymiany, wyznaczona przez ekstrapolację była niższa niż w cytowanej pracy i wynosiła około  $0,25 \text{ mA/cm}^2$ . Jeżeli przyjąć jako prawdziwą znaną wartość współczynnika  $\alpha$ , to krzywe polaryzacji dla stanu ustalonego podane na rys.2 nie reprezentują procesu sterowanego przez stadium przeniesienia ładunku, mimo że przebieg krzywych przypomina zależność Tafela. W tym bowiem przypadku pochylenie krzywych powinno wynosić:

$$\frac{2,303 RT}{(1 - \alpha)F} = 90 + 100 \text{ mV}.$$

Wydaje się zatem, że szybkość reakcji w badanym zakresie potencjałów jest zależna od szybkości dopływu do powierzchni elektrody jonów mogących ulegać wyładowaniu. Jest więc sumarycznym efektem dyfuzji i reakcji rozkładu kompleksów. Brak załamań w przebiegu krzywych wskazuje, że ten sam czynnik warunkujący szybkość reakcji przeważa w całym zbadanym zakresie potencjałów.

### Krystalizacja miedzi

W rozdz. 2 zebrano wyniki prac na temat krystalizacji miedzi, dotyczące morfologii powierzchni powłok osadzanych z roztworów jonów prostych. W niniejszej pracy spostrzeżenia, odnoszące się w całości do roztworów jonów zespolonych, są w znacznym stopniu niezgodne z obserwacjami podawanymi w powyższych publikacjach. Tendencja do rozwoju krystalizacji nieuporządkowanej nie wzrasta równomiernie ze wzrostem nadnapięcia (czy gęstości prądu), kontynuacja struktury podłoża, w zakresie w którym występuje, jest bardziej wyraźna na podłożu o orientacji (111) niż na powierzchni (110), wreszcie gęstość prądu

na katodach monokrystalicznych o 3 zbadanych orientacjach nie odpowiada w początkowych stadiach procesu kolejności wartości prądu wymiany, stwierdzonej w układzie  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Przyczyna niezgodności nie może leżeć w wyborze warunków potencjostatycznych w przeciwieństwie do zwykle stosowanych warunków osadzania powłok przy stałej gęstości prądu. Barner [9] przy stałym potencjale katody uzyskał takie same formy krystaliczne powierzchni powłoki i podobne charakterystyki wzrostu jak w przypadku stałej gęstości prądu przy tym samym składzie kąpieli.

Można wysunąć przypuszczenie, że istotnym czynnikiem powodującym obserwowane różnice jest adsorpcja anionów cyjankowych na powierzchni elektrody. Stwierdzano już poprzednio [28, 31] podobnego rodzaju zjawisko, że wielkości nadnapięcia na różnych płaszczyznach elektrody monokrystalicznej, zanurzonej w roztworach jonów zespolonych, nie dadzą się uszeregować odpowiednio do gęstości ułożenia atomów w tych płaszczyznach. Przykłady dotyczyły srebra w kompleksach jodkowych i cyjankowych oraz miedzi w kąpieli nadchloranowej. W interpretacji posłużono się koncepcją bliskiego współdziałania pomiędzy anionem a powierzchnią elektrody, które można traktować jako przypadek inhibitowania. W kąpieli nadchloranowej najwyższe nadnapięcie przy niskich gęstościach prądu uzyskano na powierzchni (100). Z uwagi na specyficzny charakter inhibitowania można oczekiwać różnic w zachowaniu się przy anionach o innej strukturze.

Fischer [20, 43] zalicza miedź do metali szczególnie wrażliwych na działanie inhibitorów. Czynnikiem inhibitującym mogą być w kąpielach kwaśnych jony wodorowe [20, 23] lub dodatki organiczne [20, 44-47]. W kąpielach stosowanych w niniejszej pracy ilość wolnego cyjanku uwalniana przy reakcji elektrodowej jest znaczna - trzy grupy cyjankowe na każdy jon miedzi. Z drugiej strony, z badań wpływu stężenia jonów metalicznych w elektrolicie na powierzchniowe stężenie atomów zaadsorbowanych na elektrodzie wynika [48, 49], że wiązanie tych ostatnich może mieć, już po przeniesieniu ładunku, jeszcze w 30-40% charakter jonowy. Stąd też zwykle używane przez szereg autorów



określenie: zaadsorbowane jony (ad-ions) a nie atomy. Według cytowanej pracy Gerisochera wyraźny jonowy charakter cząstek w wewnętrznej warstwie Helmholtza wynika z ich silnego współdziałania z polarnymi cząsteczkami elektrolitu. Biorąc pod uwagę znaczną energię wiązania w kompleksie cyjankowym miedzi można przyjąć, że będzie istniała analogiczna tendencja do utrzymywania częściowych wiązań pomiędzy zaadsorbowanymi atomami (jonami) miedzi a uwalnianymi ligandami, przybierająca charakter specyficznej adsorpcji i prowadząca do zmniejszenia ruchliwości jonów na powierzchni elektrody.

Założenie, że powstawanie zarodków i wzrost kryształów miedzi jest w znacznym stopniu pod wpływem procesu inhibitowania pozwala najlepiej wyjaśnić obserwowane zjawiska. Jeżeli przyjąć, że adsorpcja cyjanku jest najsilniejsza na najmniej gęsto obsadzonych płaszczyznach atomowych (wyższa liczba koordynacji), to zrozumiałą staje się niższa gęstość prądu stwierdzona w większości przypadków na powierzchni (110) monokryształu. Gdyby nie to, na powierzchni tej należałoby oczekiwać wartości najwyższych. W obecności inhibitora lokalny wzrost stężenia zaadsorbowanych jonów wskutek zmniejszenia się ich ruchliwości powinien prowadzić do wcześniejszego utworzenia zarodków krystalizacji na podłożu o orientacji (110), jak też w rzeczywistości obserwowano.

Prawidłowość przyjętej hipotezy potwierdzana jest także przez inne zjawisko. Jak można było stwierdzić przy badaniu powłok na podłożu poli- i monokryształicznym, zarodki krystalizacji nieuporządkowanej powstają przede wszystkim na granicach ziarn i na wierzchołkach piramid, a więc w miejscach, w których wskutek obecności stopni wywołanych dyslokacjami w budowanie zaadsorbowanych jonów do sieci krystalicznej powinno być najłatwiejsze. Tym samym i stężenie ich powinno być najniższe. Jeżeli jednak działanie inhibitora jest czynnikiem decydującym, stężenie jonów w obszarach dyslokacji będzie wzrastało aż do utworzenia zarodka o wielkości przekraczającej wielkość krytyczną.

Średnie stężenie wolnego cyjanku w kąpielach utrzymywane było na stosunkowo niskim poziomie 0,16 mol/l. Związane z tym

słabe inhibitowanie przy niższych wartościach nad napięcia (200-275 mV), kiedy gęstość prądu jest rzędu 0,2-0,3 mA/cm<sup>2</sup>, umożliwia kontynuację struktury podłoża na znacznej części obszaru powierzchni. W przypadku osadzania powłoki na podłożu żelaza obserwuje się w tych warunkach tendencję do tworzenia tekstury odpowiadającej ustawieniu płaszczyzn (111) równoległe do powierzchni elektrody. Według klasyfikacji Fischera [20] jest to typ tekstury o powtarzalnym odtwarzaniu podstawy (basischer Reproduktionstyp), charakterystyczny dla słabego oddziaływania inhibitora. Na powierzchniach monokryształów, równoległych do płaszczyzn o niskich wskaźnikach, obserwuje się przy tym powstawanie utworów piramidalnych. Na powierzchni (111) podłoża można w tych warunkach zauważyć bliźniakowanie w płaszczyznach (111) równoległych do podłoża.

Przy bardziej ujemnym potencjale i związanej z tym wyższej gęstości prądu stężenie jonów cyjankowych w warstwie katodowej wzrasta i można oczekiwać większej ich adsorpcji na powierzchni. Wpływ inhibitowania ujawnia się wcześniej na powierzchni (110) monokryształu. Można sądzić, że piramidy tworzące się na powierzchniach (111) i (100) ograniczone są ścianami typu (111), mniej wrażliwymi na inhibitowanie.

W tych samych warunkach obserwuje się bliźniakowanie w płaszczyznach {111} powłok osadzanych na powierzchniach (100) i (110) monokryształu. W powłokach osadzanych na podłożu Fe i na polikrystalicznym podłożu miedzi po przekroczeniu grubości, do której utrzymuje się wpływ podłoża, ustala się włóknista tekstura o osi włókien wzdłuż kierunku [110]. Ten typ tekstury powstaje przy osadzaniu miedzi najłatwiej. Wg Fischera oznaczony jest on jako typ o orientacji określonej przez pole (feldorientierter Texturtyp), pojawiający się w warunkach bardziej intensywnego inhibitowania.

Istotnym stwierdzeniem niniejszej pracy było to, że przy osadzaniu powłok na miedzi, przy wartości nad napięcia przekraczającej 600 mV następuje nawrót do struktury zorientowanej przez podłoża, a regularność struktury potwierdzana jest przez obecność linii Kikuchiego w obrazie dyfrakcyjnym. Obserwowana zmiana może być tłumaczona dwjako:

- charakter wzrostu powłoki, występujący przy bardziej ujemnych potencjałach (wyższych gęstościach prądu), odznaczający się szybkim rozwojem włókien w kierunku normalnym do powierzchni może łączyć się z mniejszą wrażliwością na inhibitowanie,
- z drugiej strony, przy bardziej ujemnych potencjałach szybkość adsorpcji anionów na powierzchni elektrody powinna spadać z towarzyszącym temu efektem zaniku inhibitowania.

Wykonana seria badań w kąpeli o podwyższonym stężeniu wolnego cyjanku wykazała, że w tym przypadku zjawisko inhibitowania jest znacznie mniej wyraźne. Spadek gęstości prądu w czasie jest, w początkowym okresie elektrolizy, bardziej powolny, a początek pojawiania się krystalizacji nieuporządkowanej jest opóźniony w porównaniu z powłokami uzyskiwanymi przy tych samych wartościach nadnapięcia przy zwykłym składzie kąpeli. Jednakże przy tym samym nadnapięciu potencjał elektrody jest przesunięty o około 150 mV w kierunku ujemnym. Dla porównania, w kąpeli zawierającej 0,325 mol/l wolnego cyjanku przy osadzaniu powłoki na elektrodach monokrystalicznych przy  $\eta = 450$  mV (w warunkach odpowiadających co do potencjału  $\eta = 600$  mV w kąpeli podstawowej) otrzymano rzadkie skupiska polikrystaliczne jedynie na powierzchni (110), przy grubości powłoki powyżej 1  $\mu$ m. Świadczy to, że raczej rosnący ujemny ładunek powierzchni elektrody można uważać za czynnik zmniejszający efekt inhibitowania.

Jeżeli chodzi o mechanizm zarodkowania w warunkach gdy występuje krystalizacja nieuporządkowana, nie wydaje się prawdopodobne, aby pierwszym stadium tworzenia nowych kryształów miało być bliźniakowanie, jak to sugeruje Vaughan [30]. W początkowych stadiach obserwowano wprawdzie jednoczesne występowanie śladów bliźniakowania i krystalizacji nieuporządkowanej ale w zasadzie pierwsze oznaki obecności struktury polikrystalicznej w obrazie dyfrakcyjnym wskazywały całkowitą przypadkowość, wyrażającą się równomiernością pierścieni Debye'a. Tekstura o orientacji [110], tam gdzie występowała, pojawiała się zawsze stopniowo ze wzrastającą grubością powłoki.

## Krystalizacja powłok miedź - cynk

Wyniki przeprowadzonych badań były pod niektórymi względami zgodne z ustaleniami Rauba i Krause [15], opartymi na obserwacjach w warunkach galwanostatycznych. W szczególności zgodne są stwierdzenia, że:

1. Przy zmianie potencjału katody w kierunku zwiększania polaryzacji (lub wzrostu gęstości prądu) zawartość cynku w powłoce początkowo szybko wzrasta, osiąga maksimum i spada do znacznie niższych wartości.
2. Przy wzroście temperatury kąpielii zawartość cynku w powłoce, ogólnie biorąc, spada w całym obserwowanym zakresie potencjału.

Natomiast pewna rozbieżność powstaje w stosunku do wyników pracy Banerjee i Allmanna [7], wg których przy podobnym składzie kąpielii zawartość cynku w powłoce zmniejszała się monotonicznie przy rosnącej polaryzacji. Rozbieżność ta może być związana z określonymi warunkami doświadczalnymi i wpływem czynników ubocznych. Dla zilustrowania możliwości powstawania zakłóceń można wspomnieć zjawisko zauważone w toku niniejszej pracy. W początkowym etapie, przy osadzaniu miedzi posługiwano się naczyniem elektrolitycznym podobnym do opisanego przez wspomnianych autorów. Nawet wtedy, gdy kąpiel osłaniana była azotem otrzymywano spadek wydajności prądu katodowego przy niskich nadnapięciach i pojawianie się wyraźnego maksimum wydajności przy  $\eta \sim 500$  mV. Podobny przebieg całkowitej wydajności katodowej zanotowali Banerjee i Allmand. Natomiast po zmianie naczynia na opisane we wstępie, z obiegiem elektrolitu za pośrednictwem pompy gazowej, można było stwierdzić, że w każdym przypadku przy niskiej polaryzacji całkowita wydajność prądu była zawsze bliska 100%. Zasadniczą zmianą spowodowaną wprowadzeniem nowego naczynia mogło być tylko usunięcie z elektrolitu tlenu przez intensywny przepływ czystego azotu. Wydaje się więc, że obecność rozpuszczonego tlenu może zmieniać wydajność wydzielania miedzi przy niewielkiej polaryzacji. Jeżeli reakcja wydzielania cynku jest mniej na ten czynnik wrażliwa, wynikiem może być zmiana składu powłoki.

Jeżeli wziąć pod uwagę krzywe na rys. 9, to widocznym jest, że w zakresie  $E = -1,300 \pm -1,650$  V cynk wydzielany jest w sposób uprzywilejowany. Można bowiem stwierdzić, że zawartość jego w powłoce przewyższa stosunek  $Zn/(Cu + Zn)$  w kąpiel. Jest to charakterystyczne zjawisko dla układów stopowych, klasyfikowanych przez Brennera [1] jako nieregularne.

Trudno natomiast znaleźć wyjaśnienie faktu, że na rys. 12 krzywa cząstkowej gęstości prądu wydzielania cynku daje przy  $25^{\circ}\text{C}$  wartości wyższe niż przy  $40^{\circ}\text{C}$ . Przyczyna tego może być związana ze znacznym wpływem, jaki na procesy elektrodowe wywiera stan powierzchni.

Dodatnie przesunięcie cząstkowej krzywej polaryzacji cynku przy wydzielaniu go w roztworze, w porównaniu z krzywą dla osadzania czystego metalu [50, 51] jest zwykle uzasadniane obniżeniem energii swobodnej składników wskutek utworzenia roztworu stałego [52]. Ten ostatni proces może przebiegać dopiero na powierzchni elektrody po stadium przepiesienia jonu. Z drugiej strony West [53] wysunął sugestię, opartą na wynikach własnych doświadczeń, że przy wydzielaniu miedzi wespół z wodorem lub miedzi z cynkiem z roztworów jonów zespolonych, szybkość wydzielania drugiego składnika może wzrastać przy rosnącym stężeniu powierzchniowym zaadsorbowanych jonów miedzi. Wychodząc z tych przesłanek można argumentować, że w niższej temperaturze, przy powolniejszej dyfuzji powierzchniowej i wyższych lokalnych stężeniach jonów szybkość wydzielania cynku może być wyższa.

Tym samym należałoby przyjąć, że zjawisko występowania granicznych wartości prądu na rys. 12 nie jest spowodowane jedynie zubożeniem w cynk warstwy katodowej.

Krzywe cząstkowej gęstości prądu wydzielania miedzi, podane na rys. 11 wykazują efekt wyższej polaryzacji przy jednoczesnym wydzielaniu cynku w kąpiel 20-2. Można było tego oczekiwać biorąc pod uwagę zmniejszenie efektywnego stężenia miedzi w warstwie katodowej. W kąpiel o wyższej zawartości cynku cząstkowa gęstość prądu wykazuje stosunkowo wysokie wartości przy niewielkiej polaryzacji tu znowu zjawisko to można zawiązać ze zmianami charakteru powierzchni. Przy wyższej zawartości

cynku defekty sieci krystalicznej powinny zwiększyć ilość aktywnych miejsc krystalizacji, obniżając tym samym stężenie jonów powierzchniowych. To ostatnie wyrównywane jest dopiero zwiększoną gęstością prądu.

Jeżeli porównać wzrost powłok w kąpeli niskocynkowej, przy niewielkiej polaryzacji, ze wzrostem powłok czystej miedzi, to widocznym jest, że w przypadku mosiądzu ruchliwość powierzchniowa zaadsorbowanych jonów musi być znacznie zmniejszona. Przy całkowitej gęstości prądu niewiele różnej od występującej w kąpeli miedziowej, efektywny strumień jonów przybywających na powierzchnię katody jest mniejszy, ponieważ jony cynku przenoszą ładunek podwójny. Pomimo to przy niskiej polaryzacji prawie nie występuje kontynuowanie struktury podłoża, poza cienką początkową warstwą powłoki, ocenianą na około 100 nm powstającą w warunkach, gdy jak można sądzić gęstość mikrostopni na powierzchni jest jeszcze dostateczna.

Nie ulega wątpliwości, że wzrost parametru sieci, który przy 13% Zn w powłoce (kąpiel 20-2, 40°C,  $E = -1,250$  V) jest o 0,75% większy od odpowiedniej wielkości dla miedzi, utrudnia prosty warstwowy wzrost powłoki. Tym niemniej przy tej samej zawartości cynku, otrzymanej przy  $E = -1,650$  V kontynuację struktury podłoża w niektórych ziarnach obserwuje się do grubości powłoki rzędu 10  $\mu\text{m}$ .

Niższa ruchliwość zaadsorbowanych jonów może być związana z wyższą energią aktywacji dyfuzji powierzchniowej w przypadku powłoki stopowej. Zjawisko to jednak nie powinno być wtedy w takim stopniu zależne od potencjału jak podano na przykładzie powyżej. Z drugiej strony należy rozważyć wpływ adsorpcji anionów cyjankowych - koncepcji wykorzystanej do wyjaśnienia obserwowanych przebiegów krystalizacji miedzi - w zmienionych warunkach jednoczesnej redukcji dwóch rodzajów jonów. Istotnym czynnikiem może być przy tym położenie potencjału zerowego ładunku (maksimum elektrokapilarnego) w stosunku do roboczego potencjału elektrody.

Zagadnienie przesunięcia maksimum krzywej elektrokapilarnej, jako czynnika wpływającego na kinetykę jednoczesnego wydzielenia dwu metali, było dyskutowane przez Łajnera i Yu-Tsu-Yan [54].

Na podstawie prac Frumkina wiadomo jest, że potencjał zerowego ładunku stopu określany jest przez skład warstwy powierzchniowej metalu i potencjały zerowego ładunku składników. Jeżeli przy tym potencjał dodawanego składnika stopowego jest bardziej ujemny niż osnowy, zerowy potencjał całości ulega bardzo szybkiej zmianie już przy niewielkich ilościach dodawanego składnika stopowego i wkrótce zbliża się do wartości charakterystycznej dla tego składnika.

Dla miedzi i cynku (w amalgamatach) odpowiednie wartości wynoszą:

Cu	-0,04 V	(wg	elektrody	wodorowej)
Zn	-0,63 V	"	"	"

Jeżeli przyjąć, że względne położenia potencjałów zerowego ładunku na stałych elektrodach metalicznych nie ulegają zasadniczej zmianie, to zwiększanie zawartości cynku w powłoce będzie zmniejszać różnicę pomiędzy potencjałem zerowego ładunku, a potencjałem roboczym elektrody. Stosowanie do przyjętej hipotezy powinno to z kolei zwiększać tendencję jonów cyjankowych do pozostawania w stanie zaadsorbowanym na powierzchni.

Wykorzystując dokonane obserwacje proces krystalizacji powłoki stopowej na podłożu miedzi można przedstawić następująco:

W momencie rozpoczynania elektrolizy powierzchnia katody wykazuje liczne mikrostopnie lub płaszczyzny o wysokich wskaźnikach, udostępniające znaczną ilość miejsc łatwego wbudowywania atomów do sieci krystalicznej podłoża. Jednocześnie stężenie cyjanku przy powierzchni elektrody jest nieznaczone i odpowiada w przybliżeniu średniej zawartości wolnego cyjanku w kąpeli. Przy niezbyt wielkiej polaryzacji początkowa gęstość prądu katodowego jest wysoka, ale stopniowo spada w miarę jak mikrostopnie łączą się w większe uskoki a stężenie cyjanku przy powierzchni wzrasta zwiększając efekt inhibitowania.

Wobec spadku gęstości ośrodków krystalizacji i przy rosnącym stężeniu zaadsorbowanych na powierzchni jonów metalicznych następuje tworzenie się zarodków, różne w charakterze

w zależności od wielkości polaryzacji. Przy niewielkiej polaryzacji pojawiające się zarodki są płaskie i ustawione płaszczyzną (111) równoległe do podłoża. Jest to zgodne z modelem dwuwymiarowego zarodka, w którym najmniejszym trwałym skupiskiem jest układ 3 atomów tworzących trójkąt równoramienny.

Tego typu zarodkowanie, charakterystyczne dla niewielkiej polaryzacji wynika też z teorii Pangarowa [37, 38], wg której orientacja zarodka określana jest warunkami minimalnej pracy jego utworzenia (przy założeniu obojętnego podłoża). Teoria, na której oparł się Pangarow została rozwinięta dla przypadku krystalizacji z fazy gazowej na podstawie metody Stranskiego i Kajszeza, dotyczącej wyznaczania średniej pracy oddzielenia atomu. Przyjmując, że odpowiednikiem przesycenia w fazie gazowej jest wielkość nadnapięcia przy elektrolizie otrzymano wyrażenie na pracę utworzenia dwuwymiarowego zarodka o płaszczyźnie (hkl):

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{zF}{N} (E - E_0) - A_{hkl}},$$

gdzie:

- $B_{hkl}$  - założona funkcja energii potrzebnej do rozdzielenia wiązań międzyatomowych,
- $A_{hkl}$  - praca oddzielenia atomu z położenia trójściennego (Halbkristallage, kink-site),
- $N$  - liczba Avogadro.

Inne oznaczenia mają swoje zwykłe znaczenie.

Przy niewielkiej różnicy  $E - E_0 = \eta$  praca utworzenia zarodka zależy w głównej mierze od wielkości  $A$ , która jest najniższa dla płaszczyzny (111). Przy wyższych nadnapięciach  $A$  może być pominięte i  $W_{hkl}$  zależy głównie od  $B$ , które jest najwyższe dla (111) a najniższe dla (110).

Poza uzasadnieniem tendencji do rozwijania tekstury [111] przy niskich wartościach nadnapięcia i [110] przy wysokich, co jest zgodne z wynikami doświadczalnymi dla miedzi i innych metali o strukturze płaskocentrowanej, teoria użyta przez Pangarowa nie może być szerzej wykorzystana, ponieważ nie



uwzględnia zjawiska wpływu podłoża. W niniejszej pracy, przy powłokach stopowych osadzanych na miedzi, różnica parametrów sieciowych powłoki i podłoża, nawet przy najwyższych zawartościach cynku nie przekraczała 2%. Wpływ podłoża musiał zatem występować w bardzo silnym stopniu.

Fakty, które wymagają omówienia to pojawianie się koherentnego lub pół-koherentnego zarodkowania przy niewielkiej polaryzacji oraz zjawisko opóźnionego zarodkowania czy bardziej wyraźnej kontynuacji struktury podłoża przy wyższej zawartości cynku w kąpielach.

Hirth i Pound w swoim studium nad krystalizacją z fazy gazowej [55] podkreślają, że koherentne zarodkowanie nie jest konieczne dla spowodowania epitaksji. Jedynym warunkiem dla wystąpienia tej ostatniej jest, aby określona orientacja charakteryzowała się niższą energią swobodną granicy międzyfazowej. W konsekwencji prowadzi to do niższej energii aktywacji i większej szybkości powstawania zarodków tej właśnie orientacji. Sytuacja taka występuje przy osadzaniu powłok stopowych w zakresie  $E = -1,200 \text{ do } -1,500 \text{ V}$ , gdzie tekstura [111] rozwija się z różną intensywnością z zarodków zorientowanych równoległe do podłoża. Przypadek gdy zarodki powstają na identycznej pod względem konfiguracji płaszczyźnie (111) podłoża przedstawia niewątpliwie okoliczność najbardziej korzystną, odpowiadającą minimum energii aktywacji. Wyjaśnia to dużą szybkość zarodkowania i wysokie gęstości prądu obserwowane przy osadzaniu powłok na podłożu (111).

Obserwowana na przekrojach niektórych powłok "warstwa pośrednia" jest też efektem tego zjawiska. W obszarach, w których wytworzyły się większe płaszczyzny typu (111) zarodkowanie daje początek kryształom równoległym do tych płaszczyzn a nie równoległym do makroskopowej powierzchni podłoża. Dalsze zarodkowanie na już utworzonych płaszczyznach nowych ziarn prowadzi do powstawania włókien nachylonych w stosunku do podłoża.

Przy bardziej ujemnych potencjałach tendencja do epitaksjalnego i koherentnego zarodkowania powinna wzrastać (55) gdyby nie kilka czynników. Po pierwsze, zawartość cynku w powłoce wzrasta w pewnym zakresie potencjału z jednoczesnym zwiększe-

nem parametru sieci i wzrostem energii naprężeń na granicy faz w przypadku, gdy zarodkowanie ma charakter koherentny czy pół-koherentny. Po drugie, przy wzroście polaryzacji, inne orientacje zarodków mogą dawać porównywalne prawdopodobieństwa powstawania, zakłócając i w końcu przerywając epitaksję. Jak wynika z przytoczonych danych, polikrystaliczna część powłoki osadzanej na podłożu (111) przy  $E = -1,400$  V wykazuje jeszcze epitaksję, natomiast przy  $E = -1,500$  V efekt jest już znacznie słabszy.

Przy niewielkiej polaryzacji, zarodkowanie na powierzchniach (100) i (110) monokryształu wykazuje pewien stopień koherencji, wyrażający się określonym zorientowaniem zarodka w płaszczyźnie podłoża. Jest to najbardziej widoczne na podłożu (100) przy  $E = -1,250 + -1,350$  V, chociaż zakres tekstury [111] rozciąga się w znacznie szerszych granicach. Morfologia skupisk polikrystalicznych o teksturze [111] jest identyczna niezależnie od orientacji podłoża. Można przyjąć, że składają się one z poziomych warstw w zasadzie równoległych do (111) ale, jeżeli chodzi o okres początkowy, w stopniu malejącym ze wzrostem zawartości cynku w powłoce. Dopiero potem przez uprzywilejowane zarodkowanie na płaszczyznach (111) tekstura powłoki staje się bardziej wyraźna.

Wzrost zawartości cynku w kąpeli w niewielkim stopniu wpływa na tę teksturę, rozwijającą się w miarę wzrostu powłoki. Natomiast, jak wspomniano, przy wyższym stężeniu cynku w elektrolicie moment pojawiania się w powłoce skupisk polikrystalicznych jest, szczególnie w zakresie  $E = -1,300 + -1,400$  V, opóźniony, a gęstość skupisk mniejsza. Jednocześnie rozwój piramidalny powierzchni jest bardziej wyraźny.

Można założyć, że efekty te są wywołane większą deformacją sieci krystalicznej, spowodowaną wyższym procentem atomów cynku i związanym z tym wzrostem gęstości defektów. To z kolei zwiększa gęstość możliwych miejsc krystalizacji i zmniejsza powierzchniowe stężenie zaadsorbowanych jonów, obniżając prawdopodobieństwo powstawania zarodków. Faza  $\beta$  normalnie obecna przy 45% Zn nie pojawia się w ostatecznie epitaksjalnej powłoce na powierzchni (111) elektrody monokrystalicznej, ani przy

dwu pozostałych orientacjach podłoża w początkowych stadiach krystalizacji. Świadczy to o tym, że roztwór stały  $\alpha$  jest w tych przypadkach przesycony, co tym bardziej uzasadnia pogląd o zwiększonej gęstości defektów sieciowych.

Warstwowy, równoległy do powierzchni podłoża charakter wzrostu powłoki w zakresie występowania tekstury  $[111]$  sprzyja bardziej silnemu przejawianiu się efektów inhibitowania. Przy niewielkiej polaryzacji (i niskiej gęstości prądu) powolny boczny rozwój nowych ziarn pozostawia znaczną ich powierzchnię dostępną dla adsorpcji inhibitora. Szczególnie w niskiej temperaturze, gdy w wyniku powolniejszej dyfuzji w elektrolicie stężenie wolnego cyjanku osiąga wyższe wartości, zjawisko to w różnym stopniu może wpływać na kinetykę osadzania cynku i miedzi, powodując fluktuacje we względnych szybkościach ich wydzielania. Jak wspomniano, warstwowość struktury ujawniana była najwyraźniej przy  $25^{\circ}\text{C}$  i przy  $E = -1,200\text{ V}$ , malejąc przy bardziej ujemnych potencjałach.

Tekstura typu  $[111]$  tworzona wskutek epitaksjalnego zarodkowania w warunkach niższej polaryzacji zanika pomiędzy  $E = -1,500$  i  $-1,600\text{ V}$ . Następuje przejście do przeważającego wzrastania powłoki w kierunku linii prądu i zmiana orientacji zarodków na taką, przy której płaszczyzny najgęstszego ułożenia atomów ustawione są prostopadle do powierzchni elektrody. Pojawianie się tego charakteru wzrostu Finch i in.  $[19]$  łączy z wpływem temperatury oraz wpływem adsorpcji i wydzielania wodoru. W trakcie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

1. Przejście od tekstury  $[111]$  do  $[211]$  jest zauważalne wcześniej w kąpielach niskocynkowej 20-2 niż w 20-10, i wcześniej na podłożu (100) i (110) niż na (111),
2. Rozwój powierzchni powłoki, poprzedzający lub towarzyszący krystalizacji nieuporządkowanej na podłożu (100) i (110) przy wyższej polaryzacji, ma charakter warstwowego wzrostu, równoległego do płaszczyzn  $\{111\}$ , nachylonych pod większymi kątami do powierzchni elektrody.

Co do pierwszego stwierdzenia, to ślady tekstury  $[211]$  znaleziono w obrazie dyfrakcyjnym powierzchni powłok osadzanych z kąpielii 20-2 na podłożu (100) i (110) już przy  $E = -1,400\text{ V}$ .

Przy tym potencjale cząstkowa gęstość prądu wydzielania cynku (patrz rys. 12) jeszcze nie osiąga wartości granicznej. Jest więc mało prawdopodobne, aby nowy mechanizm zarodkowania uwarunkowany był rosnącym wpływem procesów dyfuzyjnych. Z drugiej strony przy potencjałach bardziej dodatnich niż  $-1,500$  V ogólna wydajność prądu jest zawsze bliska 100%, nie ma więc znacznijszego wydzielania wodoru, które mogłoby wpłynąć na proces krystalizacji.

Przejsiście do tekstury [211] wydaje się więc być więcej związane ze wzrostem lokalnego stężenia zaadsorbowanych jonów metalicznych, określanego przez potencjał elektrody i strukturę powierzchni. Interesującym jest stwierdzenie, że przy dwu różnych składach kąpeli i przy dwu różnych temperaturach przejście następuje w każdym przypadku przy tej samej różnicy potencjałów w stosunku do zanurzonej w tym samym roztworze elektrody miedzianej odniesienia - około 550 mV.

Powstawanie ziarn o orientacji [211] nigdy nie przeważa do tego stopnia jak zarodkowanie ziarn o teksturze [111] przy niższej polaryzacji. Nawet tam gdzie układy refleksów, charakterystyczne dla [211] pojawiają się pierwsze w obrazie dyfrakcyjnym, jak na podłożu (111) i (110) przy  $E = -1,650$  i czasami przy  $-1,850$  V, są one szybko uzupełniane przez krystalizację nieuporządkowaną. Wydaje się zatem, że mimo iż zarodkowanie ziarn o orientacji [211] jest w pewnych warunkach bardziej uprzywilejowane energetycznie, orientacja ta nie jest silnie rozwijana w stadium dalszego wzrostu powłoki.

Przy grubszych (10-12  $\mu\text{m}$ ) powłokach na podłożu polikrystalicznej miedzi tekstura [211] ujawnia się bardziej wyraźnie ale trzeba pamiętać, że samo podłoże zawierało znaczną ilość ziarn o tej orientacji jako rezultat zgniotu i wyżarzania. Dlatego też duża część powłoki mogła wzrastać jako bezpośrednia kontynuacja podłoża. Nawet wtedy jednak obserwuje się obecność tekstury [110], szczególnie przy najbardziej ujemnych potencjałach i przy wyższym stężeniu cynku w kąpeli.

Można wyrazić przypuszczenie, że tekstura [211] stanowi przypadek przejściowy, pomiędzy typem [111], charakterystycznym dla mniejszej polaryzacji i gęstości prądu, a teksturą

[110] odpowiadającą wzrostowi włókien o gęsto ułożonych rzędach atomów [110] normalnych do powierzchni. Jak jednak można wnioskować na podstawie przeprowadzonych badań cienkich powłok, ten ostatni typ tekstury pojawia się wyłącznie w miarę wzrostu polikrystalicznej powłoki poprzez przejściowe stadium względnego nieuporządkowania. Powstaje trudny do wyjaśnienia fakt wyraźnej zależności pomiędzy orientacją kryształów tworzących teksturę [110] a orientacją podłoża (patrz tablica 3). Nasuwają się tu dwie możliwości: 1<sup>o</sup> - tekstura [110] rozwija się w szczególnych warunkach doświadczenia z nielicznych początkowych zarodków o takiej samej osi, zorientowanych na płaszczyźnie (211) podłoża tak, że rzędy [110] po obu stronach powierzchni rozdziela są równoległe, albo 2<sup>o</sup> - zarodki o orientacji [110] związane są w określony sposób z wcześniej powstałymi ziarnami o orientacji [211] i przez nie związane z podłożem. Przeprowadzone doświadczenia nie dają podstaw do wyciągnięcia dalej sięgających wniosków i badania należałoby rozszerzyć o obserwację powłok na podłożu monokrystalicznym ale po dłuższych czasach osadzania i przy większych grubościach warstwy. Można przypomnieć, że tam gdzie zmniejsza się wpływ podłoża, jak przy osadzaniu miedzi na podłożu Fe, tekstura [110] pojawia się już przy  $E = -1,400 \text{ V}$ .

## 6. WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają rozszerzyć zakres wiadomości o procesach krystalizacji metali z roztworów jonów kompleksowych. W odniesieniu do miedzi stwierdzenie wpływu potencjału katody oraz orientacji podłoża na powstawanie i szybkość rozwoju krystalizacji nieuporządkowanej pozwala uzasadnić tezę o roli jonu cyjankowego jako inhibitora procesu krystalizacji.

1. Przy osadzaniu miedzi na miedzi inhibitowanie wzrostu warstwowego i rozwój krystalizacji nieuporządkowanej są najsilniejsze w zakresie potencjałów  $-1,450 + -1,650 \text{ V}$  w od-

niesieniu do elektrody kalomelowej (wartość nadnapięcia 450-600 mV) i najbardziej widoczne przy osadzaniu na podłożu odpowiadającym płaszczyźnie (110). Przy niskich nadnapięciach inhibitowanie nie jest dostatecznie silne dla zatrzymania wzrostu warstwowego, przy wyższych desorpcja anionów cyjankowych z powierzchni elektrody sprzyja powrotowi do kontynuacji struktury podłoża przez powłokę.

2. Na obcym podłożu (Fe), którego wpływ na orientację kryształów powłoki jest mniejszy, przy niższych nadnapięciach - do 300 mV powstaje tekstura [111] o najgęściej obsadzonych płaszczyznach atomowych równoległych do podłoża. Powyżej tego zakresu charakterystyczną jest tekstura [110].
3. Charakterystyczna dla niższej polaryzacji tekstura [111] występuje również w powłokach stopowych przy osadzaniu na zbliżonym pod względem parametrów sieci podłożu miedzi.
4. Wykazano, że w określonych warunkach już powstające zarodki mogą wykazywać ścisłą uprzywilejowaną orientację na powierzchni elektrody, przy czym minimalnej energii wymaga utworzenie zarodków na podłożu (111) o tej samej konfiguracji. Wyniki uzyskiwane na podłożu mono- i polikrystalicznym są przy tym takie same. Z tego względu wydaje się bardziej właściwym szukać związku między stwierdzonymi faktami a teorią Pangarowa, według której tekstura powłoki jest rezultatem powtarzającego się procesu zarodkowania. Orientacja zarodków jest funkcją pracy ich utworzenia, przy czym najbardziej prawdopodobna orientacja odpowiada minimalnej wartości pracy.
5. Powstawaniu ziarn o teksturze [111] towarzyszy zawsze pewien udział krystalizacji na mikrostopniach powierzchni podłoża (w szczególności na stopniach pochodzących od dyslokacji) w sposób, potwierdzający zależność aktywności wzrostowej tych ośrodków od potencjału elektrody.
6. Przy przechodzeniu do bardziej ujemnych potencjałów, przy około -1,550 C równoległy do powierzchni elektrody wzrost ziarn ustępuje wzrostowi normalnemu do powierzchni. Zarod-

kowanie ziarn o osi [211] prostopadłej do podłoża można ujawnić przez dyfrakcję elektronową najwcześniej w powłokach na podłożu (100) i (110) przy około  $-1,400$  V, na powierzchni (111) dopiero przy  $-1,650$  V. Obserwowana orientacja ziarn jest słabo wyrażona i towarzyszy jej zawsze przeważająca w udziale krystalizacja bezładna.

7. W grubszych powłokach osadzanych przy najbardziej ujemnych potencjałach ( $-1,850$  V) pojawia się tekstura [110]. Tekstura ta nie występuje w cienkich warstwach i może być uważana za wynik selektywnego rozwoju ziarn z pierwotnie bezładnego układu polikrystalicznego.
8. Analogicznie do powłok z czystej miedzi, struktura powłok stopowych przy dużej polaryzacji stanowi w znacznym stopniu kontynuację struktury podłoża. W tym przypadku wzrost warstwowy następuje w płaszczyznach {111} nachylonych do podłoża pod większymi kątami. Wzrost ten, szczególnie w przypadku wyższych zawartości cynku w powłoce zakłócany jest silnie przez błędy ułożenia i bliźniakowanie.

Otrzymane wyniki, łącznie z przeprowadzoną analizą, uwiadczenia znaczenie potencjału elektrody jako parametru umożliwiającego sterowanie procesem powstawania struktury a tym samym własnościami fizycznymi powłoki. Znaczenie to będzie wyraźniejsze przy szerszym rozpowszechnieniu się wytwarzania powłok, w tym i stopowych, o określonych własnościach fizycznych. W odniesieniu do stopów podlegających badaniu dokonana analiza będzie mogła być wykorzystana przy rozpatrywaniu związków pomiędzy strukturą i własnościami powłok miedziowych i mosiężnych a warunkami ich osadzania.

## LITERATURA

- [1] Brenner A. - Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice. Academic Press, N.Y. - London 1963.
- [2] Spitzer F. - Z. Elektrochem. 11 (1905), 345-368.
- [3] Bockris J. O'M., Razumney G.A. - Fundamental Aspects of Electrocrystallization. Plenum Press. 1967.
- [4] Barnes S.C., Storey G.G., Pick H.J. - Electrochim. Acta 2 (1960), 195-206.
- [5] Barnes S.C. - Electrochim. Acta 5 (1961), 79-86.
- [6] Banerjee T. - The role of cathode potential in electrolytic alloy deposition: Experiments on Cu-Zn alloys. Proc. III Intern. Conf. on Electrodeposition (1947) 195-201.
- [7] Banerjee T., Allmand A.J. - Trans. Farad. Soc. 44 (1948), 819-833.
- [8] Gerischer H. - Z. physik. Chem. 202 (1953), 292.
- [9] Bockris J. O'M., Damjanovic A. - The mechanism of the electrodeposition of metals. Modern Aspects of Electrochemistry, No 3. London, 1964, p. 224.
- [10] Costa M. - J. Recherches CNRS, no. 64 (1963), 285-315.
- [11] Gerischer H. - Z. Physik. Chem. 202 (1953), 303.
- [12] Gerischer H. - Chemie - Ing. Technik. 36 (1964), 666-671.
- [13] Clarke S.G., Bradshaw W.N., Longhurst E.E. - J. Electrodepositors Tech. Soc. 19 (1944), 63.
- [14] Coats H.P. - Monthly Rev. Am. Electroplaters' Soc. 24 (1937), 5.
- [15] Raub E., Krause D. - Z. Elektrochem. 50 (1944), 91-96.
- [16] Compton K.G., Ehrhard R.A., Bittrich G. - Proc. Am. Electroplaters Soc. 1954, p. 267.
- [17] Überreiter K. - Angew. Chem. 1319 (1947), 61-63.
- [18] Finch G.I., Sun C.H. - Trans. Farad. Soc. 32 (1936), 852.
- [19] Finch G.I., Wilman H., Yang L. - Discuss. Farad. Soc. 1 (1947), 144.
- [20] Fischer H. - Z. Elektrochem. 54 (1950), 459-477.
- [21] Okada S., Magari S. - J. Electrochem. Soc. 102 (1955), 580.
- [22] Storey G.G., Barnes S.C. - Trans. Inst. Metal Finishing 37 (1960), 11.
- [23] Seiter H., Fischer H. - Z. Elektrochem. 63 (1959), 249.
- [24] Seiter H., Fischer H., Albert L. - Electrochim. Acta 2 (1960), 97-120.
- [25] Economou N.A., Fischer H., Trivich D. - Electrochim. Acta 2 (1960), 207-214.



- [26] Damjanovic A., Paunovic M., Bockris J.O'M. - J. Electroanal. Chem. 9 (1965), 93-111.
- [27] Bicelli L.P., Poli G. - Electrochim. Acta 11 (1966), 289.
- [28] Piontelli R. - Electrochim. Metall. 1 (1966), 1-71.
- [29] Vaughan T.B. - Electrochim. Acta 4 (1961), 72-77.
- [30] Barnes S.C. - Acta Met. 7 (1959), 700.
- [31] Damjanovic A., Setty T.H.V., Bockris J.O'M. - J. Electrochem. Soc. 113 (1966), 429-440.
- [32] Buchan S., Rae W.D. - Trans. Inst. Rubber Ind. 20 (1945) 205-211.
- [33] Rae W.D. - J. Electrodeposition Tech. Soc. 22 (1947), 85-96.
- [34] Aotani K. - J. Japan Inst. Metals 1315 (1951), 52-55.
- [35] Andrejewa G.P. i in. - J. Appl. Chem. USSR (ŽPChim) 36 (1963), 1229-1235.
- [36] Reddy A.K.N. - J. Electroanal. Chem. 6 (1963), 141.
- [37] Pangarow N.A. - Electrochim. Acta 7 (1962), 139.
- [38] Pangarow N.A. - J. Electroanal. Chem. 9 (1965), 70-85.
- [39] Ogburn F., Newton C. - J. Electrochem. Soc. 110 (1963), 1148.
- [40] Young F.W. jr., Wilson T.R. - Rev. Sci. Instr. 32 (1961), 559.
- [41] Schulz L.G. - J. Appl. Phys. 20 (1949), 1030.
- [42] Field S. - Trans. Farad. Soc. 5 (1909), 172-194.
- [43] Fischer H. - Electrochim. Acta 2 (1960), 50-96.
- [44] Shreir L.L., Smith J.W. - Trans. Farad. Soc. 50 (1954), 393.
- [45] Turner D.R., Johnson G.R. - J. Electrochem. Soc. 109(1962), 798-804 i 918-922.
- [46] Kê B. i in. - J. Electrochem. Soc. 106 (1959), 382.
- [47] Nippe M.W., Fischer H. - Electrochim. Acta 12 (1967), 369-394.
- [48] Conway B., Bockris J.O'M. Proc. Roy. Soc. 248 (1958), 394.
- [49] Gerischer H. - Z. Elektrochem. 62 (1958), 256-264.
- [50] Höing A. - Z. Elektrochem. 22 (1946), 286-293.
- [51] Rama Char T.L. Electroplating (India) 1 (1959), 165-169.
- [52] Skirstymonskaja B.I. - J. Appl. Chem. USSR (ŽPChim) 36 (1963), 772-777.

- [53] West J.M. - "Electrodeposition and Corrosion Processes" Van Nostrand. 1965 p. 117.
- [54] Lajner W.I., Yu-Tsu-Yan. - J. Appl. Chem. USSR (ZhPChim) 36 (1963), 115-121.
- [55] Hirth J.P., Pound G.M. - "Condensation and Evaporation" Progr. in Materials Science. No 11 Pergamon Press. 1963, p. 41-76.

## S t r e s z o z e n i e

Osadzanie powłok elektrolitycznych przy stałym potencjale katody stwarza warunki do uzyskania jednorodnych struktur i własności powłoki, na skutek zależności czynników określających procesy krystalizacji od wartości nadnapięcia. W przypadku powłok stopowych wartość potencjału osadzania określa względną szybkość wydzielania różnych kationów obecnych w elektrolicie, a więc skład chemiczny powłoki.

Przeprowadzono badania krystalizacji powłok miedź-cynk z roztworów cyjankowych, obserwując wpływ potencjału elektrody, zawartości cynku w elektrolicie oraz orientacji podłoża na sposób wzrostu powłoki w cienkich warstwach, orientację zarodków i tworzenie się struktury w miarę dalszego wzrostu. Badania powłok stopowych ograniczono w zasadzie do zawartości cynku w powłoce nie przekraczających zakresu roztworu stałego  $\alpha$ . Poprzedzono je wstępną analizą morfologii i struktury powłok miedziowych uzyskanych z tego samego typu kąpieli, porównując te wyniki z danymi, opublikowanymi dla częściej badanych powłok osadzanych z roztworów jonów prostych.

Analiza wyników badań wskazuje, że zjawiska charakterystyczne dla powłok krystalizujących w roztworach cyjankowych mogą być wyjaśnione przy założeniu inhibitowania wzrostu powłoki przez adsorpcję anionów cyjankowych, osiagającą maksimum w pewnym zakresie potencjałów katody. Odnosi się to tak do powłok czysto miedziowych jak i do stopowych, przy czym w tych ostatnich obecność cynku zmienia bardzo istotnie sposób krystalizacji. W odróżnieniu od miedzi, kontynuacja struktury podłoża przez powłokę stopową jest bardzo ograniczona, natomiast występuje wyraźniejsza tekstura, określana w szerokim zakresie potencjałów katody przez orientację zarodków, widoczną już w początkowych stadiach tworzenia powłoki.

Tekstura o osi [111] normalnej do podłoża, charakterystyczna dla niezbyt dużej polaryzacji elektrody, powstaje niezależnie od orientacji podłoża, jednak różnice w energii utworzenia zarodka wpływają na szybkość krystalizacji, wyrażającą się wartością gęstości prądu przy tym samym potencjale. Najwyższe wartości prądu i pełną koherencję pomiędzy zarodkami a podłożem uzyskuje się na monokrystalicznym podłożu o tej samej konfiguracji atomowej tj. na płaszczyźnie (111).

Przy znacznej polaryzacji w powłokach osadzanych na podłożu miedzi, równoległej do powierzchni elektrody wzrost ziarn ustępuje wzrostowi normalnemu do powierzchni. Obserwuje się słabo wyrażoną teksturę [211] przechodzącą przy rosnącej grubości powłoki w teksturę [110], niespotykaną w cienkich warstwach. Wzrost zawartości cynku w powłoce wywołany wyższym jego stężeniem w elektrolicie, powoduje wzrost gęstości defektów struktury, przede wszystkim błędów ułożenia i wzrost skłonności do tworzenia bliźniaków. Wpływ ten zaznacza się w całym zakresie badanych potencjałów wydzielania.

## CRYSTALLIZATION OF COPPER-ZINC ALLOY ELECTRODEPOSITS IN A CYANIDE BATH AT CONSTANT ELECTRODE POTENTIALS

### S u m m a r y

Because of the controlling influence of the overpotential on factors determining the crystallization processes on the electrode surface, the electrolytic deposition at a constant potential produces uniform structures and properties of the deposited layers. In the case of alloy deposition the value of the deposition potential determines the rate of discharge of the cations present in solution and thus the composition of the deposit.

The crystallization of copper-zinc deposits from a cyanide bath has been investigated, with consideration of the effects of cathode potential, zinc content in the bath and orientation of the substrate on the deposit growth in the initial stage, orientation of the nuclei and development of the structure in later stages. The study of the alloy deposition has been restricted in principle to zinc concentrations not exceeding the range of the  $\alpha$  solid solution. This study was preceded by a preliminary investigation of the morphology and structure of copper deposits obtained from the same type of bath. The results were compared with the data available for the more studied copper deposits from simple ion solutions.

The analysis of results indicates that the phenomena observed during the crystallization from a cyanide bath can be explained, if it is assumed that the deposit growth is inhibited by cyanide anions adsorbed at the cathode surface, with a maximum of inhibition occurring in a certain potential range. This applies both to copper and alloy deposition, but with the latter the presence of zinc changes the growth characteristics to a large extent. Contrary to the situation in copper deposits,

the continuation of the substrate structure in alloy electro-deposits is very limited. On the other hand a pronounced texture usually appears, determined in a wide potential range by the orientation of the nuclei, observed already in the initial stage of the deposition. A texture with the [111] axis normal to the substrate predominates at lower values of polarization irrespective of substrate orientation. However, differences in the energy of nucleus formation influence the rate of crystallization, reflected in the current density values at the same potential.

The highest current density and strict coherence at the substrate/nucleus interface obtains with deposition on a single crystal substrate with the same atom configuration, viz. the (111) plane.

At high polarization values, in deposits on copper, the grain growth parallel to the substrate is replaced by a growth parallel to the electric field lines. A weakly defined [211] texture is observed, changing in thicker deposits into a [110] texture, not found in the initial stages. An increase in the zinc content in the deposit, brought about by its higher concentration in the bath, effects an increase in the density of defects, especially stacking faults, and a visible tendency to twin formation. This influence is marked throughout the investigated range of deposition potentials.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕДЬ-ЦИНК  
ОСАЖДЕННЫХ В ЦИАНИСТОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ  
ПРИ ПОСТОЯННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ КАТОДА

Р е з ю м е

Поскольку перенапряжение оказывает решающее влияние на процессы кристаллизации, протекающие на поверхности электрода электроосаждение металлов при постоянном потенциале обуславливает получение однородных структур и физико-химических свойств покрытия. В случае электроосаждения сплавов (легированных покрытий) потенциал осаждения определяет относительные скорости разряда катионов и следовательно — химический состав сплава.

В работе исследовано кристаллизацию сплавов медь-цинк с цианистых растворов, относительно влияния потенциала катода, концентрации цинка в электролите и ориентации подложки на рост слоя в начальной стадии процесса, ориентацию зародышей и образование структуры в толстых слоях покрытия. Исследование легированных покрытий в основе ограничивалось до содержания цинка не превышающих предела растворимости (твердого раствора). Исследование это опережилось предварительным исследованием морфологии и структуры осадков меди, полученных при подобном составе ванны. Результаты сравнялись с данными в литературе, относившимися к более часто исследованному раствором простых ионов.

Анализ результатов показывает что наблюдаемые эффекты кристаллизации в цианистых растворах могут быть выяснены если принять, что рост кристаллов ингибирован цианистыми анионами адсорбированными на поверхности катода. При этом наблюдается максимум ингибирования в определенном интервале потенциалов. Эти явления общие для осаждения меди и сплавов медь-цинк, но в последнем случае присутствие цинка значительно изменяет ха-

рактические роста. В противоположность к меди, континуация структуры подложки в слое осадка сплава весьма ограничена. С другой стороны обычно проявляется отчетливая текстура осадка, определенная в широком интервале потенциалов ориентацией зародышей, видимой уже в начальной стадии осаждения. При небольшой поляризации появляется текстура с осью [111] нормальной к подложке, независимо от ее ориентации. Но расхождение в значениях энергии образования зародыша влияет на разные скорости кристаллизации, отражающиеся в значениях плотности тока при определенном потенциале.

Самые высокие значения плотности тока и полную когерентность в плоскости раздела зародыш подложка получаются в случае осаждения на поверхности монокристаллов с идентичной конфигурацией атомов, то есть отвечающей плоскости (111).

В осадках полученных на медной подложке при высокой поляризации рост зери параллельный поверхности слоя переходит в рост параллельный линиям электрического поля. Наблюдается слабо выраженная текстура [211], которая в более толстых осадках переходит в текстуру [110], не наблюдаемую в начальных стадиях. Высшее содержание цинка в осадке, обусловленное повышением его концентрации в электролите, повышает плотность дефектов структуры, например дефектов упаковки, и видимую тенденцию к образованию двойников. Это влияние наблюдается в целом исследованным интервале потенциалов.





Rys. 13. Powierzchnia powłoki miedzi, osadzonej na podłożu polikrystalicznym przy  $\eta = 200$  mV. Kąpiel 20-0, grubość powłoki  $10 \mu\text{m}$



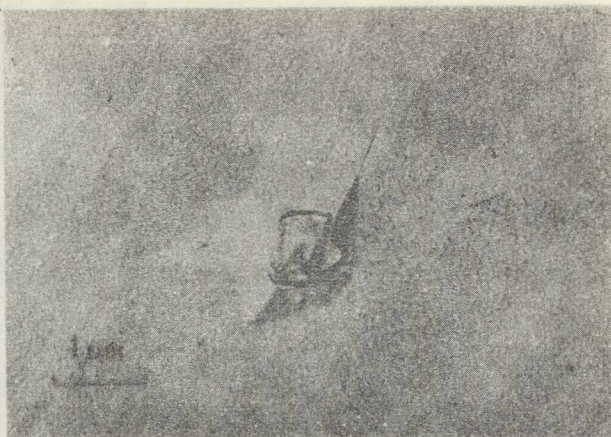
Rys. 14. Powierzchnia powłoki miedzi osadzonej na powierzchni (111) monokryształu przy  $\eta = 275$  mV. Kąpiel 20-0, grubość powłoki około  $0,7 \mu\text{m}$ . Pow.  $12000\times$



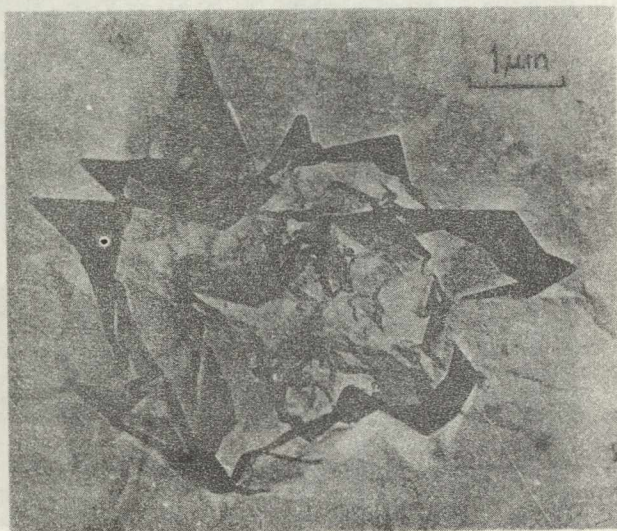
Rys. 15. Powierzchnia powłoki miedzi na podłożu (110) monokryształu.  $\eta = 350$  mV, kąpiel 20-0, grubość ok.  $0,7 \mu\text{m}$ . Dłuższa oś utworów rombów skierowana wzdłuż [100]. Pow. 1500x



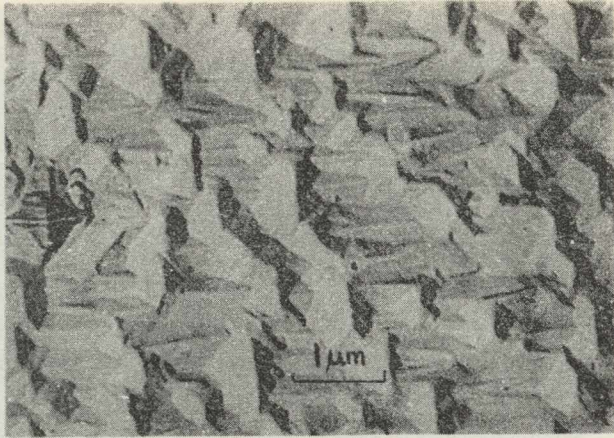
Rys. 16. Powierzchnia powłoki miedzi osadzonej na powierzchni (111) monokryształu przy  $\eta = 600$  mV. Kąpiel 20-0, grubość ok. 180 nm. Początek krystalizacji nieuporządkowanej. Pow. 24000x



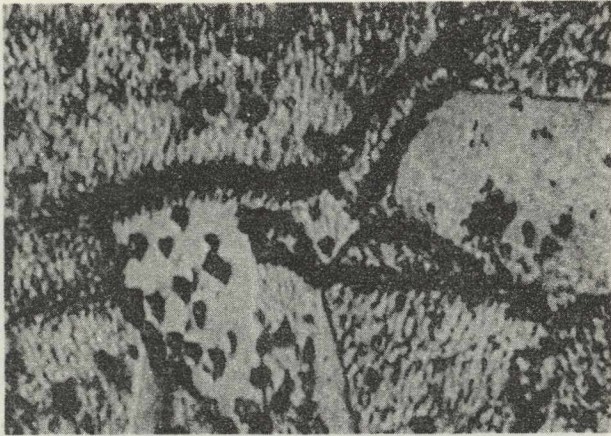
Rys. 17. Szczegół powierzchni powłoki miedzi na podłożu monokrysztalicznym (110). Początek krystalizacji nieuporządkowanej  $\eta = 450$  mV, kąpiel 20-0, średnia grubość powłoki ok.  $0,7 \mu\text{m}$ .  
Pow. 12000x



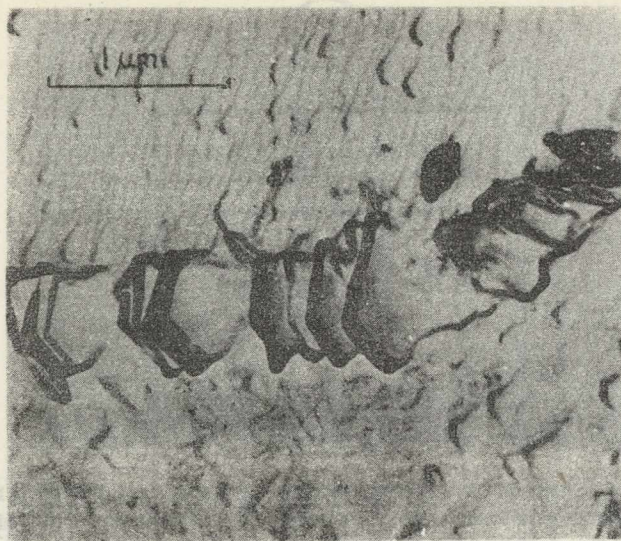
Rys. 18. Jak rys. 17, w późniejszym stadium wzrostu kolonii polikrysztalicznej. Średnia grubość powłoki ok.  $1,5 \mu\text{m}$ .  
Pow. 12000 x



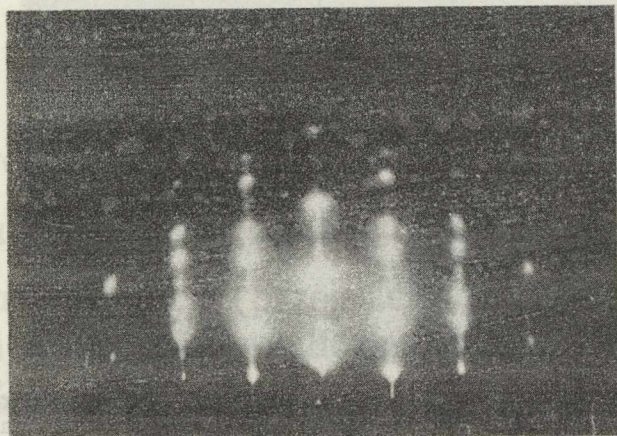
Rys. 19. Powierzchnia powłoki miedzi na podłożu (110) monokryształu przy  $\eta = 800$  mV. Kąpiel 20-0, średnia grubość ok.  $1,5 \mu\text{m}$ . Pow. 12000 x



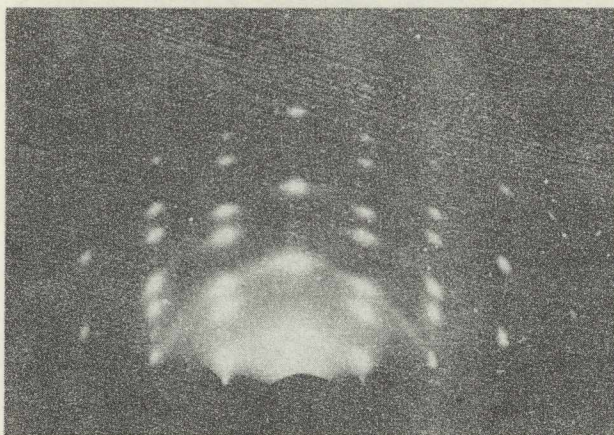
Rys. 20. Powierzchnia powłoki miedzi na podłożu polikrystalicznym.  $\eta = 450$  mV, kąpiel 20-0, grubość powłoki ok.  $0,7 \mu\text{m}$ . Widoczny uprzywilejowany wzrost na granicach ziarn. Pow. 1500x



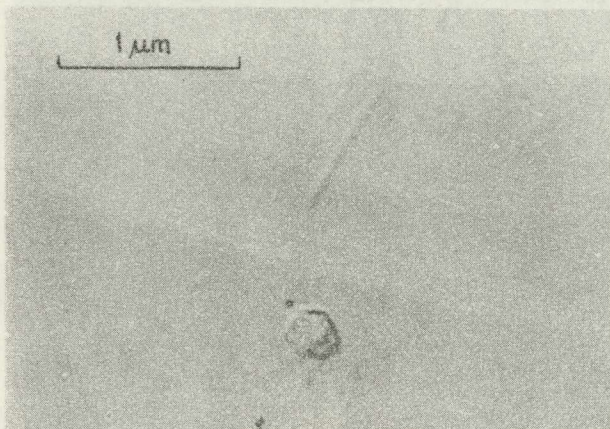
Rys. 21. Rozwój płytkowych kryształów na granicy ziarn. Powłoka miedzi,  $\eta = 700$  mV, kąpiel 20-0. Pow. 2400 x



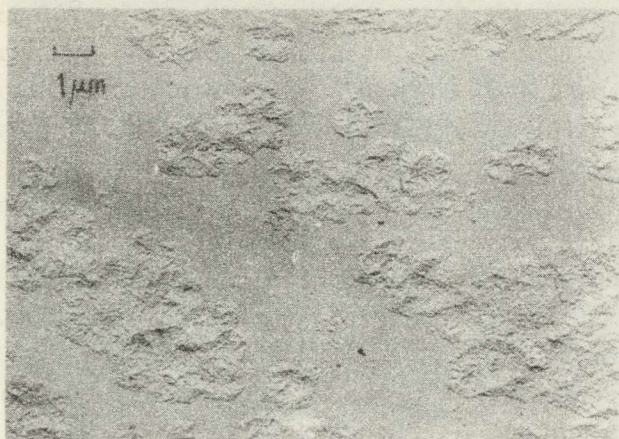
Rys. 22. Dyfraktogram z powierzchni powłoki stopowej na podłożu (111) monokryształu.  $E = -1,345$  V, kąpiel 20-10, grubość ok.  $0,7\mu\text{m}$ . Kierunek wiązki elektronów wzdłuż  $[110]$



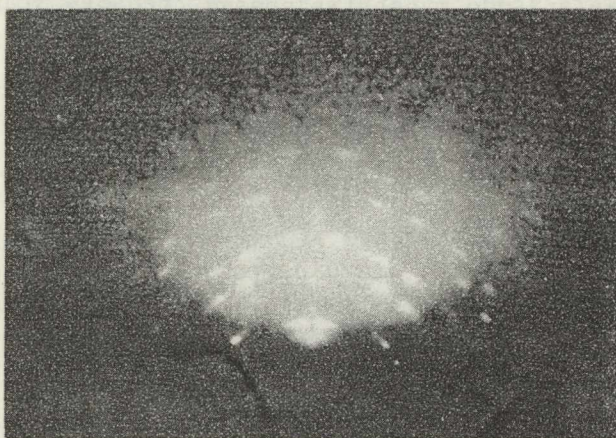
Rys. 23. Dyfraktogram z powierzchni powłoki stopowej na podłożu (111) monokryształu.  $E = -1,420$  V, kapiel 20-10, grubość ok.  $1,5 \mu\text{m}$ . Kierunek wiązki elektronów wzdłuż  $[110]$



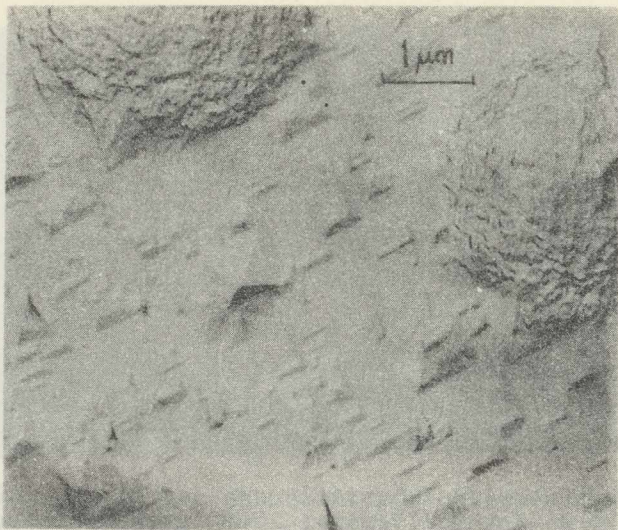
Rys. 24. Powstające ziarno na powierzchni (100) monokryształu  $E = -1,325$  V, kapiel 20-2, grubość średnia ok.  $180$  nm. Pow.  $24000 \times$



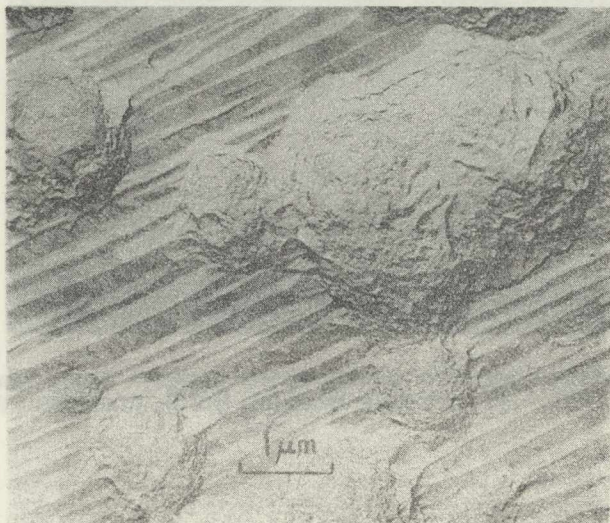
Rys. 25. Krystalizacja uporządkowana na podłożu (100) monokryształu.  $E = -1,250$  V, kapiel 20-2, grubość połwoki ok.  $1,5 \mu\text{m}$ . Pów. 5000 x



Rys. 26. Dyfraktogram z powierzchni jak na rys. 25. Wiązka elektronów wzdłuż  $[110]$  podłoża

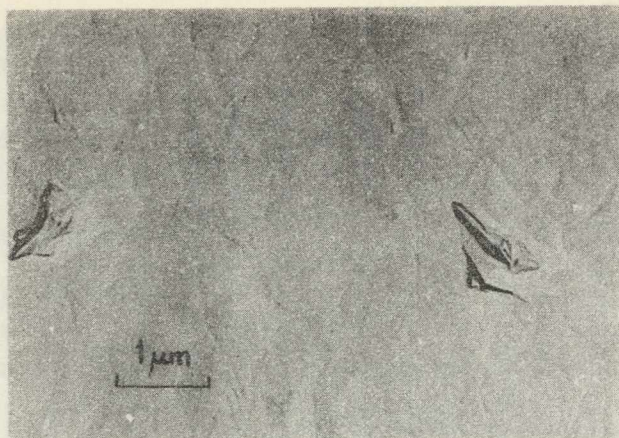


Rys. 27. Skupiska polikrystaliczne o teksturze  $[111]$  i piramidalny rozwój powierzchni powłoki na podłożu  $(100)$  monokryształu.  $E = -1,400$  V, kąpiel 20-2, grubość powłoki około  $1,5 \mu\text{m}$ . Pow. 12000 x



Rys. 28. Skupiska polikrystaliczne i brzdowy rozwój powierzchni powłoki na podłożu  $(110)$  monokryształu.  $E = -1,345$  V, kąpiel 20-10, grubość powłoki ok.  $1,5 \mu\text{m}$ . Pow. 12000 x

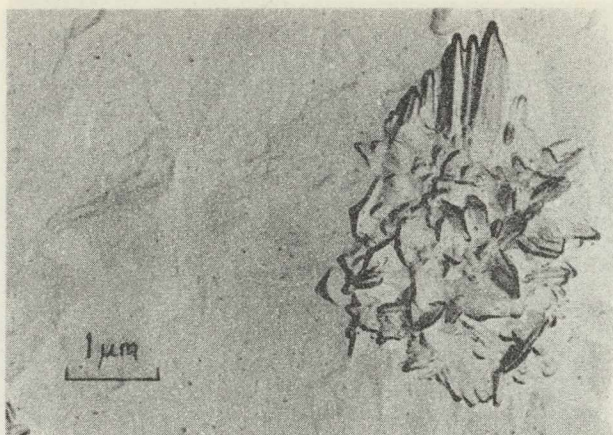




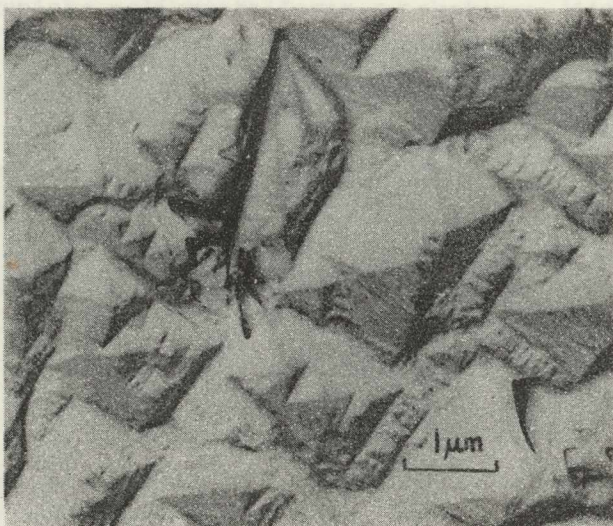
Rys. 29. Początkowe stadium tworzenia kryształów płytkowych na podłożu (111) monokryształu.  $E = -1,650$  V, kąpiel 20-2, średnia grubość powłoki ok. 180 nm. Pow.12000 x



Rys. 30. Dyfraktogram z powierzchni powłoki na podłożu (111).  $E = -1,650$  V, kąpiel 20-2, średnia grubość powłoki  $0,7 \mu\text{m}$ . Kierunek wiązki elektronów wzdłuż [211] podłoża



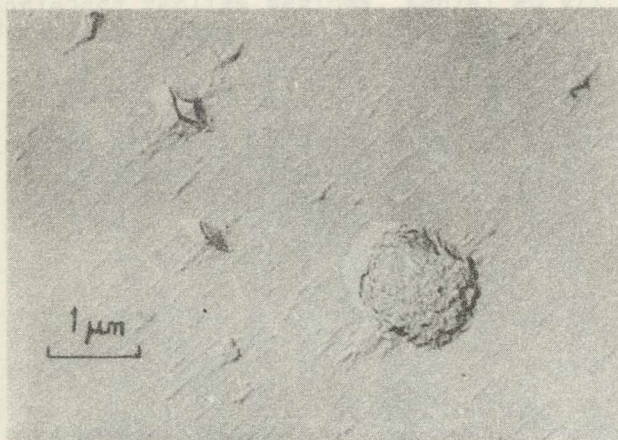
Rys. 31. Późniejsze stadium wzrostu powłoki w warunkach jak dla rys. 29. Rozwój skupisk polikrystalicznych. Pow. 12000 x



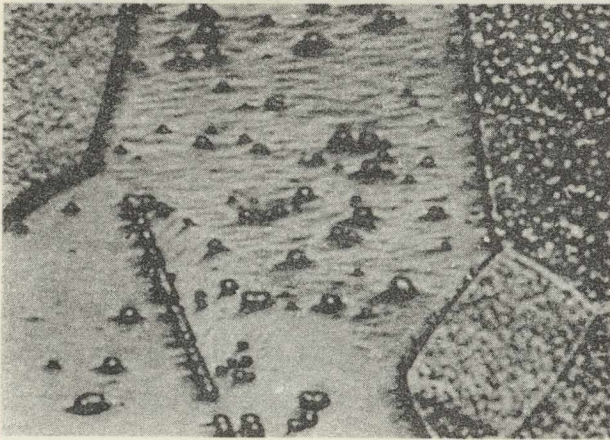
Rys. 32. Wzrost warstwowy związany z podłożem na powierzchni (100) monokryształu.  $E = -1,650$  V, kąpiel 20-2, grubość powłoki ok.  $1,5 \mu\text{m}$ . Pow. 12000 x



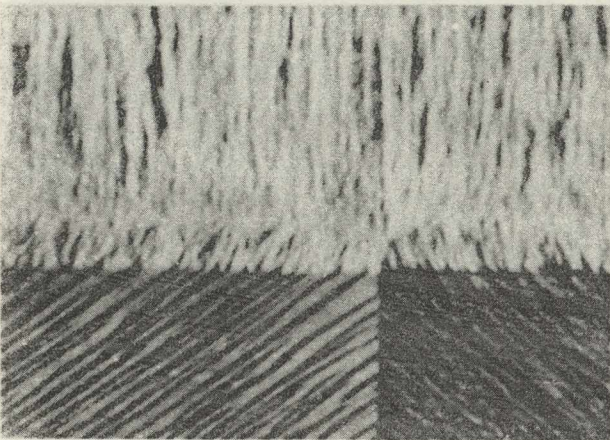
Rys. 33. Powierzchnia powłoki na podłożu (100) monokryształu.  
 $E = -1,870 \text{ V}$ , kąpiel 20-10, grubość powłoki ok.  $0,7 \mu\text{m}$ . Pow.  
 12000 x



Rys. 34. Skupiska polikrystaliczne o teksturze [111] i wzrost  
 kryształów płytkowych na podłożu (110) monokryształu.  $E =$   
 $= -1,500 \text{ V}$ , kąpiel 20-2, średnia grubość ok.  $0,7 \mu\text{m}$ . Pow.  
 12000 x



Rys. 35. Zależność gęstości zarodkowania od orientacji ziarn podłoża.  $E = -1,325 \text{ V}$ , kąpiel 20-2, grubość powłoki ok.  $0,7 \mu\text{m}$ .  
Pow. 1500 x



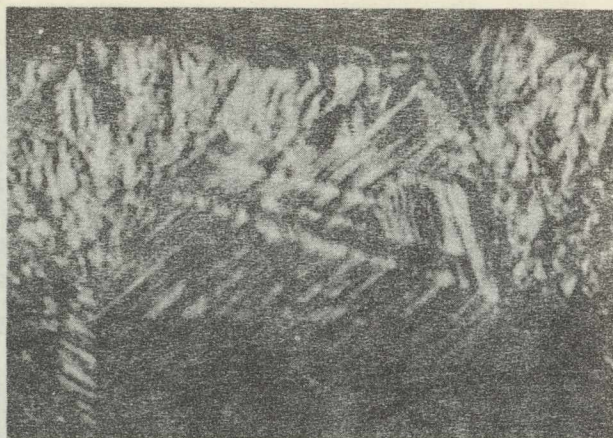
Rys. 36. Przekrój powłoki uzyskanej w kąpiel 20-2 na podłożu polikrystalicznej miedzi.  $E = -1,325 \text{ V}$ . Trawione stęż.  $\text{HNO}_3$ .  
Pow. 2500 x



Rys. 37. Początkowe stadium wydzielania mosiądzu na podłożu cynku (cynkowana folia Al). Powłoka oddzielona od podłoża razem z wzmacniającą repliką węglową. Kąpiel 20 g/l Cu, 6 g/l Zn, 38°C,  $E = -1,420$ , czas osadzania 1 min. Pow. 24000 x



Rys. 38. Uprzywilejowany wzrost na granicy ziarn.  $E = -1,420$  V, kąpiel 20-10, średnia grubość powłoki ok. 0,7  $\mu\text{m}$ . Pow. 12000 x



Rys. 39. Przekrój powłoki uzyskanej przy  $E = -1,650$  V na podłożu polikrystalicznej miedzi. Kąpiel 20-2. Kontynuacja struktury podłoża z bliźniakowaniem. Pow. 2500 x. Traw. stęż.  $\text{HNO}_3$



Rys. 40. Warstwowość struktury w powłoce uzyskanej przy  $E = -1,215$  V przy temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Kąpiel 20-2, Skośne oświetlenie. Pow. 2500 x. Traw. nadsiarcz. amonu



## ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty  
serii M:

Mechanika z.	1,	1954 r., s.	90,	zł	8,45
Mechanika z.	2,	1955 r., s.	92,	zł	13,50
Mechanika z.	3,	1956 r., s.	88,	zł	13,—
Mechanika z.	4,	1957 r., s.	122,	zł	27,—
Mechanika z.	5,	1958 r., s.	169,	zł	33,—
Mechanika z.	6,	1960 r., s.	167,	zł	43,35
Mechanika z.	7,	1960 r., s.	48,	zł	14,—
Mechanika z.	8,	1961 r., s.	77,	zł	15,30
Mechanika z.	9,	1961 r., s.	86,	zł	20,60
Mechanika z.	10,	1962 r., s.	100,	zł	7,45
Mechanika z.	11,	1962 r., s.	152,	zł	11,75
Mechanika z.	12,	1962 r., s.	39,	zł	2,90
Mechanika z.	13,	1962 r., s.	83,	zł	6,25
Mechanika z.	14,	1962 r., s.	50,	zł	3,75
Mechanika z.	15,	1962 r., s.	83,	zł	7,65
Mechanika z.	16,	1962 r., s.	129,	zł	10,95
Mechanika z.	17,	1963 r., s.	116,	zł	6,90
Mechanika z.	18,	1963 r., s.	72,	zł	5,50
Mechanika z.	19,	1963 r., s.	79,	zł	4,50
Mechanika z.	20,	1963 r., s.	78,	zł	4,50
Mechanika z.	21,	1964 r., s.	64,	zł	5,25
Mechanika z.	22,	1965 r., s.	104,	zł	7,20
Mechanika z.	23,	1965 r., s.	98,	zł	5,70
Mechanika z.	24,	1965 r., s.	125,	zł	9,—
Mechanika z.	25,	1966 r., s.	111,	zł	6,—
Mechanika z.	26,	1966 r., s.	119,	zł	10,—
Mechanika z.	27,	1967 r., s.	108,	zł	6,—
Mechanika z.	28,	1967 r., s.	75,	zł	6,—
Mechanika z.	29,	1967 r., s.	112,	zł	7,—
Mechanika z.	30,	1968 r., s.	93,	zł	6,—
Mechanika z.	31,	1968 r., s.	80,	zł	5,—
Mechanika z.	32,	1968 r., s.	73,	zł	5,—
Mechanika z.	33,	1968 r., s.	117,	zł	8,—
Mechanika z.	34,	1968 r., s.	79,	zł	6,—
Mechanika z.	35,	1968 r., s.	92,	zł	8,—
Mechanika z.	36,	1968 r., s.	125,	zł	7,—

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Śląskiej

P 3361 | 69