

**Struktura, właściwości
i metody badań materiałów
otrzymanych elektrolitycznie**

*Pamięci naszych Rodziców
Autorzy*



NR 117

Eugeniusz Łągiewka, Antoni Budniok

Struktura, właściwości i metody badań materiałów otrzymanych elektrolitycznie



Redaktor serii: Fizyka i Chemia Materiałów
Antoni Budniok

Recenzenci
Ewa Bełtowska-Lehman, Henryk Scholl

Spis treści

Przedmowa	9
Wykaz ważniejszych oznaczeń	11
1. Wstęp.	15
2. Prądowe warunki elektrolitycznego otrzymywania materiałów	16
2.1. Warunki stacjonarne	16
2.1.1. Warunki galwanostatyczne	17
2.1.2. Warunki potencjostatyczne	20
2.2. Warunki niestacjonarne	22
2.2.1. Warunki galwanodynamiczne	23
2.2.2. Warunki potencjodynamiczne	24
2.3. Techniki impulsowe	24
2.4. Techniki rewersyjne	26
3. Nieprądowe parametry procesu elektrolitycznego otrzymywania materiałów	29
4. Bezprądowe otrzymywanie materiałów	34
5. Rodzaje materiałów otrzymywanych elektrolitycznie	36
5.1. Metale	36
5.2. Elektrolityczne otrzymywanie stopów metali	40
5.3. Kompozyty na osnowie fazy metalicznej	45
5.4. Kompozyty z udziałem fazy polimerowej otrzymywanej w procesie elektropolimeryzacji	47
5.5. Materiały gradientowe	48
6. Struktura materiałów otrzymywanych elektrolitycznie	52
6.1. Morfologia powierzchni materiałów	52

6.2. Skład fazowy elektrolitycznie otrzymanych materiałów	57
6.3. Rozdrobnienie struktury krystalicznej	62
6.4. Uprzywilejowana orientacja krystalitów	64
6.5. Niejednorodność składu chemicznego i struktury	69
6.6. Możliwości badań procesu krystalizacji elektroosadzanych materiałów	73
6.6.1. Tworzenie zarodków krystalizacji i ich wzrost	73
6.6.2. Elektrokryształizacja materiałów w opisach teorii atomowej	81
6.6.3. Teoretyczne aspekty elektrokryształizacji	84
6.6.4. Modelowanie procesu elektrokryształizacji materiałów	87
6.6.5. Elektrokryształizacja materiału w procesach galwanicznych	92
7. Niektóre właściwości elektroosadzanych materiałów	98
7.1. Naprężenia	99
7.2. Mikrotwardość	102
7.3. Kruchość	104
7.4. Porowatość	105
7.5. Przyczepność	108
7.6. Oporność elektryczna	109
7.7. Właściwości magnetyczne	111
8. Metody badania struktury materiałów elektrolitycznych	114
8.1. Rentgenowska analiza strukturalna	115
8.1.1. Geometria dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej	115
8.1.1.1. Równanie Lauego	115
8.1.1.2. Równanie Braggów	117
8.1.1.3. Równanie Ewalda	118
8.1.2. Natężenie rentgenowskiego refleksu dyfrakcyjnego	121
8.1.3. Budowa i zasada działania dyfraktometru rentgenowskiego do badań materiałów polikrystalicznych	124
8.1.4. Wybrane metody rentgenowskiej analizy strukturalnej	127
8.1.4.1. Jakościowa identyfikacja faz	128
8.1.4.2. Płósciowa analiza fazowa	129
8.1.4.2.1. Metoda bezpośredniego porównania natężenia refleksów	130
8.1.4.2.2. Metody wzorcowe	131
8.1.4.3. Precyzyjny pomiar stałych sieciowych	133
8.1.4.4. Wyznaczanie wielkości krystalitów i zniekształceń II rodzaju	135
8.1.4.5. Wyznaczanie naprężeń	138
8.1.4.6. Wyznaczanie tekstur	140
8.1.4.7. Badanie uporządkowania bliskiego zasięgu — funkcja RDF	143
8.1.4.8. Metoda małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (SAXS)	145

8.1.4.9. Technika dyfrakcji promieni rentgenowskich pod stałym kątem padania wiązki pierwotnej (technika SKP) . . .	150
8.1.4.10. Procedura Rietvelda	152
8.1.4.11. Rentgenowska reflektometria	154
8.2. Metody rentgenowskiej analizy spektralnej	156
8.2.1. Spektrometria fluorescencyjna	157
8.2.2. Rentgenowska spektrometria absorpcyjna	159
8.2.3. Mikroanaliza rentgenowska	161
8.3. Elektronowa mikroskopia transmisyjna	163
8.3.1. Budowa, rodzaje obrazów w transmisyjnym mikroskopie elektronowym	165
8.3.2. Podstawowe metody analizy materiałów za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego	173
8.3.2.1. Identyfikacja fazowa	173
8.3.2.2. Analiza struktury dyslokacyjnej	175
8.3.2.3. Analiza wielkości kryształitów materiałów elektroosadzanych	177
8.4. Elektronowa odbiciowa mikroskopia skaningowa	178
8.5. Spektrometria elektronowa	181
8.5.1. Spektrometria elektronów pierwotnych (XPS, UPS).	182
8.5.2. Spektrometria elektronów Augera	185
8.6. Analiza cieplna materiałów elektroosadzanych	189
9. Metody kontroli materiałów otrzymanych elektrolitycznie	194
9.1. Określenie grubości powłoki	194
9.2. Określenie grubości warstwy epitaksjalnej	200
9.3. Określanie przyczepności do podłoża	202
9.4. Określenie szczelności i porowatości	203
9.5. Pomiar naprężeń i mikrotwardości	204
9.6. Charakterystyka morfologii powierzchni	205
9.7. Pomiary oporności elektrycznej	213
9.8. Właściwości magnetyczne	215
9.9. Badania odporności korozyjnej	215
Literatura	219
Literatura ogólna	219
Literatura specjalistyczna	221

Przedmowa

Elektrolityczna metoda otrzymywania materiałów, głównie zaś warstw ochronnych, w przyszłości może mieć większy niż dotychczas udział w technologiach modyfikacji powierzchni znanych materiałów, jak również nowo otrzymywanych materiałów. Warstwy te mogą być stosowane łącznie z podłożem bądź oddzielone od niego. Oprócz znanych zastosowań do ochrony materiału podłoża w warunkach korozyjnych lub poprawiających właściwości mechaniczne powierzchni, mogą one wydłużyć czas pracy narzędzia i zapewnić jego dłuższą żywotność. Szczególnie jest to istotne w tych warunkach pracy, gdy nie można dobrać materiału zapewniającego odporność na działanie zróżnicowanych czynników (odporność korozyjna, dobre właściwości mechaniczne lub określone właściwości fizyczne). W tym przypadku podłoże może zapewnić jeden rodzaj właściwości, a warstwa — inne. Uwzględniając specyfikę materiałów otrzymanych elektrolitycznie, możliwe jest kształtowanie takiej struktury materiału i jej właściwości, których nie można uzyskać za pomocą innych technologii. Mogą to być właściwości elektryczne, magnetyczne lub chemiczne czy mechaniczne.

Elektrolityczne otrzymywanie materiałów może stanowić technologię wytwarzania nowych materiałów łatwo usuwalnych z podłoża czy to w postaci warstwy do bezpośredniego zastosowania, czy jako materiału służącego do dalszego przetwarzania. Tak jest między innymi w przypadku materiałów kompozytowych, przesyconych roztworów stałych trudno i łatwo topliwych materiałów. Stosując obróbkę cieplną, można kształtować ich strukturę i/lub właściwości względnie zastosowanie ich jako produktu wstępnego innych technologii.

Na drodze elektrolitycznej można wprowadzić niemal każdy proszek metalu lub niemetalu w strukturę powłoki, tworząc określony kompozyt. Ich dalsza obróbka cieplna lub mechaniczna (wyżarzanie, plastyczne wyciskanie czy prasowanie) może doprowadzić do otrzymania nowego materiału bez kosztownych urządzeń. Oczywiście, ilość pozyskanego materiału jest znacznie mniejsza niż w tradycyjnych technologiach. W czasie gdy w zastosowaniach materiałów

większą rolę zaczynają odgrywać nie tyle względy ilościowe, ile jakościowe, metoda elektrolityczna może być konkurencyjna w stosunku do innych metod.

Dotychczas główną przeszkodą w stosowaniu technologii elektrolitycznego otrzymywania materiałów na większą skalę była niewątpliwie złożoność i synergetyczny wpływ parametrów otrzymywania materiałów na ich właściwości. Wydaje się jednak, że w dobie rozwoju współczesnych technik analizy procesów otrzymywania materiałów, w tym procesu elektrochemicznego, możliwe będzie precyzyjniejsze niż dotychczas poznanie związków między strukturą i właściwościami materiałów a ich parametrami elektrolitycznego otrzymywania.

Na atrakcyjność metody elektrolitycznego otrzymywania materiałów składa się między innymi fakt, że nie wymaga ona kosztownych urządzeń. Stoimy zatem przed dylematem, czy opanowywać technologie wytwarzania materiałów, stosując drogie i skomplikowane urządzenia, czy też tanie, niewymagające nakładów finansowych, a jedynie poznania procesów fizykochemicznych. Zarówno w jednym, jak i w drugim procesie otrzymywania nowoczesnych materiałów niezbędna jest wysoko kwalifikowana kadra naukowa. Niemniej jednak do efektu ekonomicznego jej przygotowania dla celów galwanotechniki zwykle dochodzi się przy mniejszych nakładach finansowych w porównaniu z innymi technologiami.

Zamiarem autorów tego podręcznika jest podsumowanie własnych doświadczeń w dziedzinie elektrolitycznego otrzymywania metali i ich stopów, kompozytów oraz modyfikacji ich struktury i właściwości na tle ogólnego dorobku naukowego w tym względzie. Uważamy, że prowadzone od 30 lat prace badawcze w zespole fizykochemii metali przyniosły wiele interesujących rezultatów w zakresie możliwości pozyskiwania i charakterystyki materiałów uzyskanych za pomocą tej metody. Niniejsze opracowanie ściśle wiąże się z podręcznikiem zatytułowanym *Problemy elektrochemii w inżynierii materiałowej*, w którym zawarto wybrane zagadnienia związane z elektrochemicznym otrzymywaniem materiałów, jaki ukazał się w 2009 roku nakładem Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego. Przedstawia ono najczęściej stosowane metody elektrolitycznego otrzymywania materiałów, omawia wpływ warunków procesu elektroosadzania na strukturę i właściwości materiałów oraz niektóre metody badań struktury, właściwości i kontroli jakości otrzymanych materiałów.

Podręcznik ten kierowany jest zarówno do osób na co dzień zajmujących się galwanotechniką w pracy zawodowej, jak i do studentów i doktorantów, którym będzie pomocny w rozszerzaniu wiedzy z zakresu elektrochemii stosowanej. Może również stanowić uzupełnienie wykładów prowadzonych na kierunku inżynieria materiałowa w zakresie metod otrzymywania i charakteryzacji materiałów otrzymywanych w sposób niekonwencjonalny.

Autorzy serdecznie dziękują Panu Profesorowi Zbigniewowi Bojarskiemu za inspirację do podjęcia badań w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w interdyscyplinarnym Zespole Fizykochemicznym w obszarze elektroosadzania materiałów.

Redaktor: Barbara Todos-Burny

Projektant okładki: Małgorzata Pleśniar

Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel

Korektor: Mirosława Żłobińska

Copyright © 2010

by Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego

Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 1644-0552

ISBN 978-83-226-1916-2

Wydawca

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego

ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice

www.wydawnictwo.us.edu.pl

e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Ark. druk. 14,25. Ark. wyd. 17,0. Papier offset.
kl. III, 90 g Cena 27 zł

Łamanie: Pracownia Składu Komputerowego

Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego

Druk i oprawa: EXPOL, P. Rybiński, J. Dąbek, Spółka Jawna

ul. Brzeska 4, 87-800 Włocławek

