ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 803-808

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 803-808

УДК 669.26:621.359:620.187

ISSN 1729-4428

О.Б. Гірін, В.І. Овчаренко

Текстура та субструктура електрохімічних хромових покриттів на стрічках жерсті із сталі марки 08 КП

Український державний хіміко-технологічний університет
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ,, e-mail: girin@ua.fm

Проведено дослідження кристалографічної текстури та субструктури в різних компонентах текстури електрохімічних хромових покриттів на жерсті із сталі марки 08 КП. Установлено, що характерною текстурою хромових покриттів на жерсті є текстура, яка складається із наступних компонентів: аксіальний компонент з віссю [111], перпендикулярною поверхні покриття; обмежений компонент (111)[112] та хаотичний компонент текстури. Виявлені закономірні зміни кількісних характеристик текстури та субструктури хромових покриттів на стрічках жерсті в залежності від режимів їх одержання.

Ключові слова: текстура, субструктура, електрохімічні хромові покриття, жерсть

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Відомо, що одним із головних факторів, які визначають високий рівень властивостей електрохімічних покриттів, є формування в їх шарах досконалої аксіальної текстури з певною віссю, перпендикулярною поверхні покриттів [1,2]. Тому одним із напрямків поліпшення якості хромованої стрічки жерсті, яка застосовується у консервному виробництві, є утворення в хромових покриттях кристалографічної текстури, що призводить до підвищення їх хіміко-механічних властивостей [3].

Сучасні технологічні процеси електрохімічного хромування жерсті на товщину покриттів 0,05-0,07 мкм передбачають застосування електролітів, які містять високотоксичні компоненти (зокрема, хромовий ангідрид концентрацією 220-280 г/л). При цьому дані щодо текстури хромових покриттів на жерсті практично відсутні, а результати субструктурних досліджень таких покриттів вельми обмежені [4].

Нещодавно була розроблена технологія одержання на жерсті тонкого (0,01-0,03 мкм) захисного хромового покриття із електроліту з концентрацією хромового ангідриду 80-120 г/л [5]. В цьому зв'язку метою даної роботи було виявлення та дослідження кристалографічної текстури і субструктури в різних компонентах текстури покриттів, одержаних на консервній жерсті із розробленого низькоконцентрованого електроліту хромування.

I. Методика експерименту

Електрохімічними дослідженнями установили [5], що якісні покриття одержуються на жерсті за двома режимами хромування, із яких перший режим (температура електроліту 30-40°С і густина струму 25-55 А/дм^2) забезпечує вихід по струму до 35 %, а другий (температура електроліту 50-60°С і густина струму 40-70 А/дм^2) – вихід по струму до 25 %. Тому електрохімічне осадження хромових шарів товщиною 0,02 мкм на зразки жерсті марки 08кп здійснювали при температурі електроліту 35°С та густинах струму 25-55 А/дм^2 (через кожні 5 А/дм^2) і при температурі електроліту 55°С та густинах струму 40-70 А/дм^2 (через кожні 5 А/дм^2). Для наближення процесу хромування жерсті в лабораторних умовах до умов, які реалізуються в промисловості, розробили і виготовили електрохімічну установку із коміркою, електрод (катод) котрої рухається та імітує рух стрічки консервної жерсті із лінійною швидкістю до 10 м/с.

Відомо, що при вийманні зразка із електроліту в процесі його хромування та наступному зануренні розвиток зерен покриття припиняється і відбувається утворення шару хрому із новими зародками зерен. Цю особливість електроосадження хрому використовували для того, щоб із окремих тонких його шарів товщиною 0,02 мкм скомпонувати хромове покриття, товщина якого (10 мкм) була б цілком достатньою для отримання достовірної картини дифракції рентгенівських променів. З цією

метою удосконалили електрохімічну комірку із обертовим електродом, щоб через кожні 2 с хромування, котрі відповідають товщині покриття 0,02 мкм, деяка частина електроду виходила із електроліту і потім занурювалась в нього. При цьому розробили таку конструкцію електроду, щоб зразок жерсті у вигляді стрічки шириною 30 мм був розташований на ободі електроду.

Отже, досліджували комбіновані покриття, що були сформовані в динамічних умовах із 500 окремих шарів хрому, кожний із яких відповідав за товщиною хромовому покриттю на жерсті. Багатошарові покриття відокремлювали від жерсті розчиненням останньої в азотній кислоті і дослідження текстури проводили зі сторони покриття, яке прилягало до жерсті. Дослідження кристалографічної текстури та субструктури в різних компонентах текстури хромових покриттів проводили із застосуванням способів рентгеноструктурного аналізу [6-8] на рентгенівських дифрактометрах ДРОН-3М і ДРОН-2 у мідному та молібденовому випромінюваннях відповідно.

II. Текстура

Експериментально установили, що текстура хромових покриттів, одержаних на жерсті, складається із компонентів з аксіальною, обмеженою та хаотичною орієнтаціями зерен. Так, при температурі електроліту 35°С і невеликій густині струму (25 А/дм^2) текстура хромових покриттів описується аксіальною орієнтацією зерен з віссю [100], перпендикулярною поверхні покриття, обмеженою (100)[110] та хаотичною орієнтаціями зерен. Із збільшенням значень густини струму до 35 А/дм^2 у покриттях окрім існуючих орієнтацій виникають ще аксіальна орієнтація зерен з віссю [111], перпендикулярною поверхні покриття, та обмежена орієнтація зерен (111)[112].

Подальше зростання значень густини струму при температурі електроліту 35°С призводить до розвитку цих переважних орієнтацій і в інтервалі від 40 до 55 А/дм^2 на жерсті формуються покриття, текстура яких характеризується аксіальною орієнтацією зерен з віссю [111], перпендикулярною поверхні покриття, обмеженою орієнтацією зерен (111)[112] і хаотичною орієнтацією зерен. Як свідчать результати аналізу прямих полюсних фігур (110) хромових покриттів (рис. 1), така ж текстура виникає і в покриттях хрому, одержаних при температурі електроліту 55°С та при всіх досліджуваних густинах струму від 40 до 70 А/дм^2. Отже, характерною текстурою хромових покриттів на консервній жерсті є текстура, яка складається із наступних компонентів: аксіальний компонент з віссю [111], перпендикулярною поверхні покриття; обмежений компонент (111)[112] та хаотичний компонент текстури.

Одержані результати узгоджуються з даними про текстуру масивних хромових покриттів, одержаних в

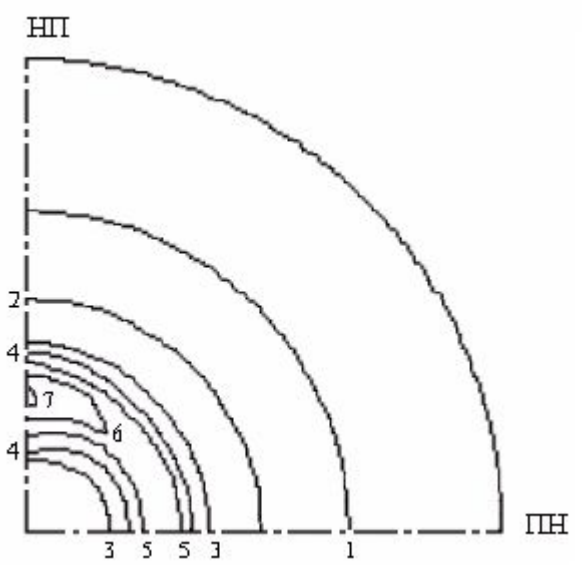

Рис. 1. Типова полюсна фігура (110) хромового покриття на жерсті (температура електроліту 55 °С і густина струму 55 А/дм^2): 1-7 – рівні однакової інтенсивності дифракційних рентгенівських променів; НП – напрямок прокатки жерсті, ПН – поперечний напрямок.

стаціонарних умовах із висококонцентрованих електролітів [9], згідно з якими аксіальна текстура зерен з віссю [111], перпендикулярною поверхні покриття, є основною текстурою електроосадженого хрому. Враховуючи той факт, що текстура чорної жерсті складається із компонентів (111)[112], (100)[110] та (112)[110] обмеженої текстури, виявлені компоненти (111)[112] і (100)[110] обмеженої текстури хромових покриттів слід класифікувати як текстуру епітаксіального зародження. Як свідчать

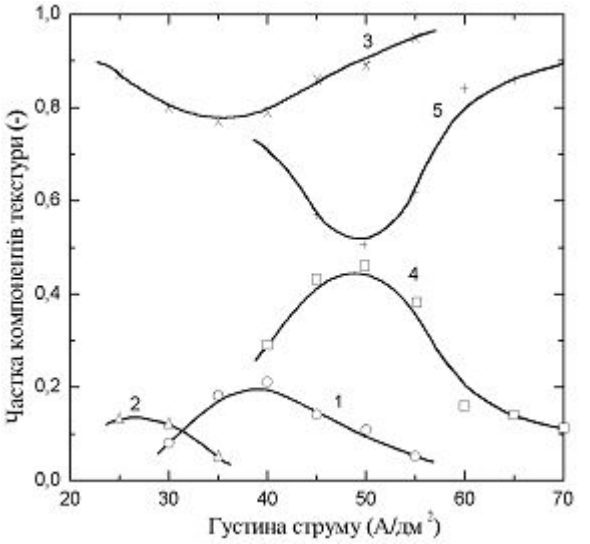

Рис. 2. Вплив густини струму на частки компонентів текстури хромових покриттів, одержаних на жерсті при температурах електроліту 35°С (криві 1, 2 і 3) та 55°С (криві 4 і 5): 1 і 4 – зміна частки аксіального компонента [111] текстури; 2 – зміна частки аксіального компонента [100] текстури; 3 і 5 – зміна частки хаотичного компонента текстури.

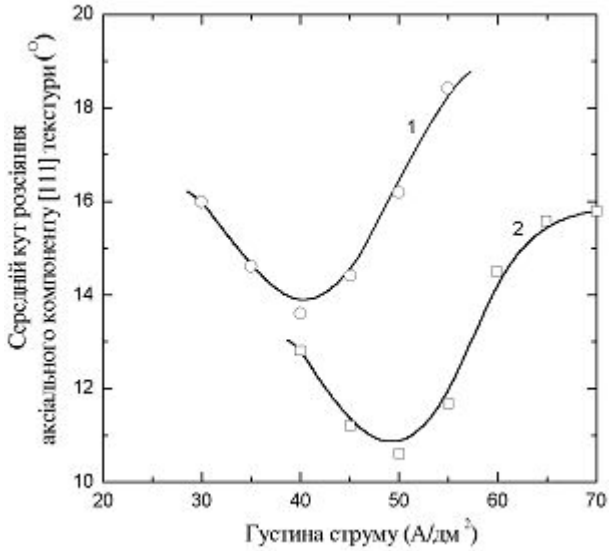

Рис. 3. Зміна середнього кута розсіяння аксіального компоненту [111] текстури хромових покриттів, одержаних на жерсті при температурах електроліту 35°С (крива 1) і 55°С (крива 2), в залежності від густини струму.

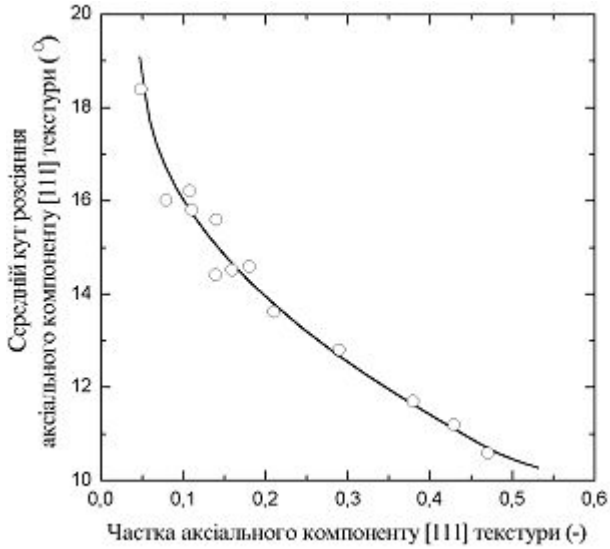

Рис. 4. Взаємозв'язок кількісних характеристик аксіального компоненту [111] текстури хромових покриттів, одержаних на жерсті.

дані кількісного аналізу текстури хромових покриттів, одержаних на консервній жерсті (рис. 2 і 3), найбільш текстуровані покриття з віссю [111] осаджуються при температурі електроліту 35°С в інтервалі густин струму 35-45 А/дм^2, а при температурі електроліту 55°С – в інтервалі густин струму 45-55 А/дм^2. В цих інтервалах густин струму покриття мають найбільшу частку аксіального компонента [111] текстури, найменшу частку хаотичного компонента текстури (рис. 2) і найменший середній кут розсіяння аксіального компонента [111] текстури (рис. 3). При цьому найбільш досконала аксіальна текстура із віссю [111] формується в шарах хрому при температурі електроліту 55°С і густині струму 50 А/дм^2.

Кількісна оцінка ступеня текстурованості хромових покриттів (рис. 2 і 3) свідчить про практично однаковий характер формування текстури шарів хрому на жерсті при різних температурах із збільшенням густини струму: спочатку інтенсивне текстуроутворення, а потім поступове припинення розвитку текстури. Такі закономірні зміни можуть бути обумовлені зміною співвідношення швидкостей росту та зародження зерен хрому: у випадку значного перевищення швидкості зародження зерен над швидкістю їх росту в покриттях може бути сформована повністю неорієнтована структура. Ці експериментальні результати узгоджуються із раніше одержаними даними щодо кількісної оцінки текстуроутворення масивних хромових електропокриттів в стаціонарних умовах із висококонцентрованих електролітів [10].

Із рис. 4 видно, що із збільшенням частки аксіального компонента [111] текстури хромових покриттів середній кут розсіяння цього компонента зменшується, на основі чого можна зробити висновок про текстуру аксіального компонента [111] як про текстуру росту на стадії зародження. Аналітична залежність середнього кута розсіяння аксіального компонента [111] текстури хромових покриттів (α) від частки цього компонента (η) при коефіцієнті кореляції 0,985 має вигляд:

$$\alpha = 2,338 - 0,245\eta + 0,007\eta^2 . \qquad (1)$$

Згідно термодинамічної моделі формування текстури електрохімічних покриттів [11,12], текстуроутворення хромових покриттів на стадії зародження зерен аксіальних компонентів [111] і [100] обумовлено виграшем енергії меж зерен хрому, який електроосаджується. Внаслідок нанокристалічної структури хромових покриттів [13] формування їх текстури починається в шарах незначної товщини.

III. Субструктура

Так як основною характеристикою субструктури електрохімічних покриттів є розмір блоків [1], то досліджували зміну величини блоків різних компонентів текстури хромових покриттів в залежності від густини струму при температурах електроліту 35 і 55°С. Результати проведених експериментів підтвердили висновки про нанокристалічну структуру хромових покриттів та текстурну неоднорідність їх наноструктури, які були зроблені із допомогою метода просвічуючої електронної мікроскопії [13,14].

Дійсно, як свідчить рис. 5, блоки хаотичного компонента текстури мають розмір 5-7 нм, а блоки аксіального компонента [111] текстури – 24-37 нм. Можна зробити висновок, що зерна хаотичного компонента текстури хромових покриттів мають моноблочну будову. Деяке збільшення величини блоків хаотичного компоненту текстури (рис. 5) у порівнянні із розміром хаотично орієнтованих зерен, визначених електронно-мікроскопічним методом

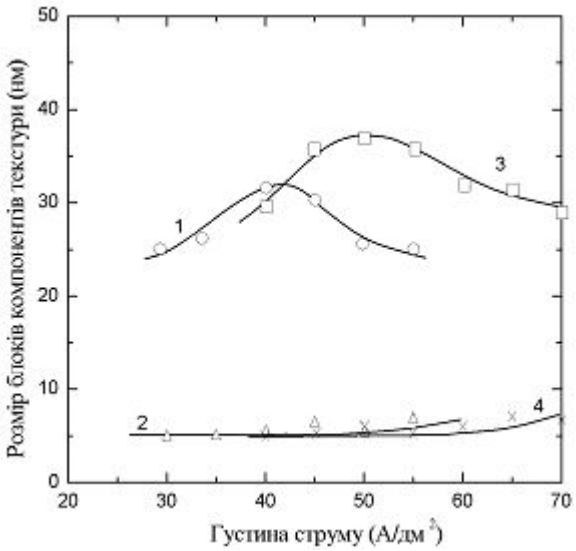

Рис. 5. Залежності розміру блоків компонентів текстури хромових покриттів, одержаних на жерсті при температурах електроліту 35°С (криві 1 та 2) і 55°С (криві 3 та 4), від густини струму: 1 і 3 – зміна блоків аксіального компонента [111] текстури; 2 і 4 – зміна блоків хаотичного компонента текстури.

[13,14], може бути пояснено незначним укрупненням структури при складанні досліджуваних покриттів із тонких хромових шарів.

Якщо із збільшенням густини струму розмір блоків хаотичного компоненту текстури хромових покриттів дещо зростає (аналогічно даним, які одержані при дослідженні масивних хромових шарів [15]) , то характер зміни розміру блоків аксіального компонента [111] їх текстури (рис.5) цілком корелює із зміненням середнього кута розсіяння аксіального компонента [111] текстури (рис. 3). Про цей взаємозв'язок свідчить рис.6 та аналітична залежність розміру блоків аксіального компонента [111] текстури хромових покриттів (D_1) від середнього кута розсіяння цього текстурного компонента (α):

$$D_1 = 53,047 - 1,599\alpha \qquad (2)$$

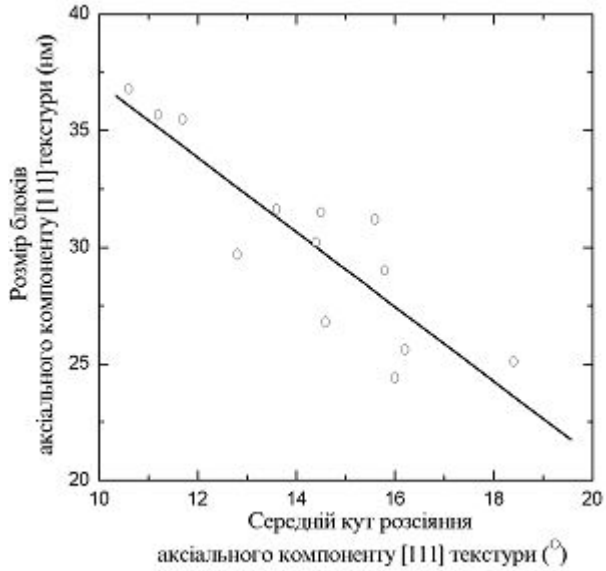

Рис. 6. Взаємозв'язок кількісних характеристик текстури і субструктури хромових покриттів, нанесених на жерсть.

при коефіцієнті кореляції 0,857.

Середню величину блоків із урахуванням ступеню текстурованості покриттів (D_0) визначали за формулою [1]:

$$D_0 = D_1\eta + D_2\varepsilon, \qquad (3)$$

де D_1 – величина блоків аксіального компонента [111] текстури;

D_2 – величина блоків хаотичного компонента текстури;

η – частка аксіального компонента [111] текстури;

ε – частка хаотичного компонента текстури.

По значенню середньої величини блоків оцінювали за формулою Смоллмена середню величину щільності дислокацій хромових покриттів на жерсті (табл. 1). Дані табл. 1 свідчать, що щільність дислокацій хромових покриттів на стрічці жерсті сягає величин 10^{12} см$^{-2}$. Це означає, що покриття мають великі показники міцності, а при наявності наноструктури – ще і високі значення пластичності.

Таблиця. 1

Значення середньої величини блоків та середньої величини щільності дислокацій покриттів, одержаних на жерсті при різних режимах хромування.

j, А/дм^2	Середня величина блоків, нм		Середня величина щільності дислокацій, см$^{-2}$	
	1	2	1	2
30	8,8	-	$3,80\cdot10^{12}$	-
35	10,0	-	$2,99\cdot10^{12}$	-
40	10,8	12,1	$2,56\cdot10^{12}$	$2,02\cdot10^{12}$
45	9,7	18,4	$3,16\cdot10^{12}$	$8,77\cdot10^{11}$
50	7,7	21,1	$5,04\cdot10^{12}$	$6,74\cdot10^{11}$
55	7,7	16,7	$5,04\cdot10^{12}$	$1,07\cdot10^{12}$
60	-	10,1	-	$2,95\cdot10^{12}$
65	-	10,4	-	$2,73\cdot10^{12}$
70	-	9,1	-	$3,58\cdot10^{12}$

1 – температура електроліту 35°С, 2 – температура електроліту 55°С

Висновки

1. Характерною текстурою хромових покриттів на консервній жерсті є текстура, яка складається із наступних компонентів: аксіальний компонент з віссю [111], перпендикулярною поверхні покриття; обмежений компонент (111)[112] та хаотичний компонент текстури.
2. Показано, що аксіальний компонент текстури з віссю [111] є текстурою росту на стадії зародження, а обмежений компонент текстури (111)[112] - текстурою епітаксіального зародження.
3. Виявлені закономірні зміни кількісних характеристик текстури та субструктури хромових покриттів на консервній жерсті в залежності від густини струму їх осадження при різних температурах.
4. Установлений взаємозв'язок кількісних характеристик текстури та субструктури хромових покриттів на жерсті.

Гірін О.Б. – доктор тех. наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства;
Овчаренко В.І. – асистент кафедри матеріалознавства.

[1] O.B. Girin. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits // *Journal of Electronic Materials*, **24**(8), pp. 947-953 (1995).
[2] O.B. Girin. Texture Development and Texture/Property Relations in Electrodeposits // *Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits*. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, pp. 103-114 (1995).
[3] О.Б. Гірін. Проблема поліпшення споживчих властивостей консервної жерсті при одночасному зменшенні собівартості виробництва та напрямки її вирішення // *Строительство, материаловедение, машиностроение*, **27**(2), сс. 64-71 (2004).
[4] О.Б. Гирин, В.А. Парамонов, Н.Г. Филатова, А.И. Виткин. Субструктура хромированной жести // *Металловедение и термическая обработка металлов,* 3, сс. 57-59 (1987).
[5] O.B. Girin, I.D. Zakharov, V.I. Ovcharenko. A Substructurally Composite Chromium Electrochemical Coating Formed on a Canned-Food Steel Sheet from a Low-Concentration Solution of Hexavalent Chromium-Based Compounds // *Journal of Metals*, **55**(11) p. 112 (2003).
[6] О.Б. Гирин. "Способ рентгеновского дифрактометрического анализа поликристаллических материалов с аксиальной текстурой" *Авторское свидетельство СССР на изобретение* №1509697, приоритет 08.01.87. Бюллетень «Открытия и изобретения» №35, 1989.
[7] О.Б. Гирин, Г.М. Воробьев. "Способ рентгеновского дифрактометрического анализа текстурованных материалов" *Авторское свидетельство СССР на изобретение* № 1629828, приоритет 12.12.88. Бюллетень «Открытия и изобретения» №7, 1991.
[8] O.B. Girin. Nonconventional X ray Diffraction Techniques for Coating Characterization // *Solidification*. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, pp. 161-169 (1998).
[9] О.Б. Гирин, Г.М. Воробьев. Текстура хромовых покрытий, осажденных электролитически из водных растворов // *Известия АН СССР. Металлы*, 4, сс. 164-168 (1983).
[10] О.Б. Гирин. Особенности текстурообразования в электролитических хромовых покрытиях // *Известия АН СССР. Металлы*, 2, сс. 173-175 (1986).
[11] O.B. Girin. Principles of a Theory of Crystallographic Texture Formation and Evolution in Electrodeposited Coatings // *Journal of Metals*, **54**(11), pp. 216-217 (2002).
[12] О.Б. Гирин, В.И. Овчаренко. Текстурообразование электропокрытий на стадии зарождения зерен аксиального компонента текстуры // *Строительство, материаловедение, машиностроение*, **12**, сс. 125-126 (2001).
[13] O.B. Girin, V.I. Ovcharenko, V.P. Khlyntsev. Nanostructural Textured Super-Thin Chromium Coats on Canned-Food Steel Sheet // *Book of Abstracts of the 7th International Conference on Nanostructured Materials in Wiesbaden, Germany.* DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany, pp.304-305 (2004).
[14] О.Б. Гірін, В.І. Овчаренко. Наноструктура і фізико-механічні властивості хромових покриттів на консервній жерсті // *Строительство, материаловедение, машиностроение*, **36**(2), сс.3-9 (2006).
[15] О.Б. Гирин. Тонкая кристаллическая структура электролитических хромовых покрытий // *Известия АН СССР. Металлы*, 4, сс. 128-131 (1990).

O.B. Girin, V.I. Ovcharenko

Texture and Substructure of the Electrochemical Chromium Coats on Steel Sheet 08KP

Ukrainian state chemistry-technical university
Gagarin av. 8, Dnepropetrovsk,, e-mail: girin@ua.fm

A study of the crystallographic texture and substructure in various texture components has been carried out in electrochemical chromium coats on steel sheet. It has been found that a characteristic texture of the chromium coats on the steel sheet is the texture that consists of the following components: an axial component with axis [111] perpendicular to the coat surface; a restricted component (111)[112] and a random component of the texture. Regular changes in the quantitative characteristics of the texture and substructure of chromium coats on the steel sheet have been determined as a function of the conditions of their production.