

Союз научных и инженерных обществ СССР

Тюменское областное правление

И. М. КОВЕНСКИЙ, В. В. ПОВЕТКИН

**Современные физические методы  
анализа и контроля  
электролитических покрытий**

Тюмень 1989

Союз научных и инженерных обществ СССР

Тюменское областное правление

И. М. КОВЕНСКИЙ, В. В. ПОВЕТКИН

Современные физические методы  
анализа и контроля  
электролитических покрытий

Тюмень 1989

Ковенский И. М., Поветкин В. В. Современные физические методы анализа и контроля электролитических покрытий. Тюмень, 1989. — 44 стр.

Обобщены современные достижения в области анализа и контроля электролитических покрытий с помощью электронной, растровой и автоионной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, Оже-электронной и фотоэлектронной спектроскопии, ядерного гамма-резонанса и аннигиляции позитронов. Показаны перспективы использования этих методов в заводских и научных лабораториях и даны практические рекомендации.

Предназначена для инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области металловедения, получения функциональных покрытий и защиты металлов от коррозии.

Табл. 3, библи. 12 назв.

## ВВЕДЕНИЕ

В основных направлениях экономического и социального развития СССР, принятых XXVII съездом КПСС, отмечается актуальность вопросов экономии металлов, борьбы с коррозией и износом деталей машин. Решение этих вопросов связано с изменением свойств поверхностных слоев изделий, и прежде всего за счет нанесения функциональных гальванических покрытий на детали машин. Относительная простота процессов и практически неограниченные возможности варьирования свойств покрытий обусловили их широкое использование в машиностроении, нефтегазодобывающей промышленности, на транспорте, в приборостроении, радиоэлектронике и других отраслях народного хозяйства.

Для получения покрытий с оптимальными в конкретных условиях эксплуатации свойствами, необходимо иметь четкие и полные представления о структуре, обеспечивающей такие свойства. Поэтому важную роль в получении высококачественных покрытий играют современные средства исследования, анализа и контроля. Однако во внедрении инструментальных методов в областях науки и промышленности, занимающихся разработкой и нанесением покрытий, имеет место отставание, обусловленное спецификой покрытий, как объектов исследования. В то же время в научно-технической литературе практически отсутствуют материалы, в которых были бы обобщены достижения и рассмотрены возможности современных физических методов, применительно к исследованию покрытий. Особенно это касается последнего двадцатилетия, когда сформировались такие структурные методы, как мессбауэровская спектроскопия, аннигиляция позитронов, Оже-электронная и фотоэлектронная спектроскопия, а

также вышла на качественно новый уровень техника микроскопических методов анализа.

Настоящее издание, в котором с одной стороны обобщены существующие представления о строении покрытий, а с другой проанализировано состояние и показаны перспективы структурных исследований, в какой-то мере восполняет этот пробел.

В первой части рассмотрены структурные особенности электролитических покрытий, их дефектность, неравновесность, метастабильность. Во вторую часть включены избранные методы физического металловедения, как широко применяемые в настоящее время, так и наиболее перспективные для исследований покрытий в ближайшем будущем. Приведены аналитические характеристики, рассмотрены методические аспекты и показаны экспериментальные возможности современных средств исследования. В заключение, дана библиография, включающая, главным образом, фундаментальные и легко доступные источники. Наиболее полный список литературы, используемой авторами, приведен в монографии В. В. Поветкина, И. М. Ковенского «Структура электролитических покрытий» (М.: Металлургия, 1989).

Авторы надеются, что настоящее издание будет способствовать решению такой важной народно-хозяйственной задачи, как получение покрытий высокого качества с заданными свойствами, и позволит сократить путь от научных разработок до использования их в промышленности.

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

#### 1.1. Классификация кристаллических структур

Гальванические покрытия в зависимости от природы осаждаемых металлов и режимов электролиза кристаллизуются с различной структурой. В основу структурной классификации гальванопокрытий положены отличительные признаки кристаллического зерна, принятого за морфологическую единицу структуры (табл. 1).

По первому признаку -- относительному размеру зерна электролитические осадки делятся на равнозернистые и неравнозернистые. В большинстве случаев гальванопокрытия равнозернистые, т. е. состоящие из зерен приблизительно одинаковых размеров. Однако равенство структурных элементов нельзя понимать буквально, так как за равные условно принимаются зерна с соотношением размеров 1:2 или 2:3.

Среди неравнозернистых структур в гальванопокрытиях наиболее часто встречаются прерывисто-неравнозернистые, в которых обычно выделяются два преобладающих размера зерен. Типичным примером таких структур может служить структура никелевых покрытий, получаемых из сульфатных или сульфаматных электролитов в условиях низкой поляризации катода. В этих покрытиях крупные двойниковые кристаллиты, чаще всего пятерники или тройники роста, располагаются обособленно друг от друга среди массы на порядок более мелких зерен.

Неравнозернистые структуры формируются также при

Таблица № 1

## Классификация кристаллических структур электролитических покрытий

Отличительные признаки структуры	
Относительный размер зерен	Равнозернистая
	Неравнозернистая
Абсолютный размер зерен, мкм	Крупнозернистая 100 — 10
	Среднезернистая 10 — 1
	Мелкозернистая 1 — 0,1
	Ультрадисперсная < 0,1
Форма зерен	Равноосная
	Пластинчатая
	Игольчатая
Расположение плотно-упакованных плоскостей зерен относительно подложки	Боковое
	Нормальное
	Беспорядочное
Взаимная ориентация зерен	Неориентированная
	Ориентированная
	Полноориентированная
Внутреннее строение	Моноблочное
	Субзеренное
	Двойниковое

электрокристаллизации двухфазных покрытий, состоящих из смеси кристаллитов разного состава. Такие структуры возникают при осаждении сплавов, представляющих собой механические смеси. В этом случае один из компонентов сплава, обычно тот, чье содержание в осадке преобладает, кристаллизуется с образованием крупных хорошо сформированных зерен, а более мелкие зерна другого компонента заполняют промежутки между ними. Примером может служить гальванический сплав олово—цинк. Осадки данного сплава

состоят из смеси кристаллитов чистых олова и цинка. Причем мелкодисперсные включения цинка, размером менее 1 мкм, преимущественно выделяются на стыках крупных кристаллитов чистого олова со средним размером 10 мкм.

При детальном описании неравнозернистых структур указывают количественное соотношение крупных и мелких кристаллитов, которое колеблется в зависимости от условий электролиза и состава покрытий в довольно широких пределах. Так, при легировании электролитических никелевых покрытий железом увеличивается вероятность образования секториальных двойников (пятерников), при этом их размер с ростом содержания второго компонента в осадках резко уменьшается. Для оценки степени однородности структур таких гальванопокрытий используется отношение средних линейных размеров пятерников и обычных кристаллитов.

Вторым общим признаком для всех структур гальванопокрытий является абсолютный размер зерен. Полную характеристику любой структуры в этом отношении дает гистограмма распределения зерен по их абсолютным размерам, определенным на основании стандартных металлографических измерений. При классификации покрытий по абсолютному размеру их структурных элементов обычно пользуются следующей градацией структур: крупно-, средне- и мелкозернистые. Во многих случаях при электроосаждении металлов и сплавов кристаллизуются покрытия с размером зерен менее 100 нм. Такие покрытия относятся к ультрадисперсным материалам, которые занимают промежуточное положение между поликристаллическими и аморфными материалами.

Анализ показал, что между дисперсностью электроосажденных металлов и температурой их плавления существует корреляция, позволяющая разделить все металлы на три группы:

— тугоплавкие (марганец, никель, кобальт, железо, хром и др.), кристаллизующиеся с мелкозернистой или ультрадисперсной структурой;

— металлы с промежуточной температурой плавления (медь, золото, серебро, сурьма), имеющие среднезернистую структуру;

— легкоплавкие (цинк, кадмий, свинец, олово, висмут, индий и др.), кристаллизующиеся с крупным зерном.

При характеристике структур важное значение имеет форма зерен. По этому признаку выделяют три типа струк-

тур: равноосные, в которых зерна имеют приблизительно равные размеры по трем взаимно перпендикулярным координатным осям, пластинчатые — с преобладанием размеров по двум координатным осям и, наконец, игольчатые, размер зерен которых преобладает по одной оси. Структуры первого типа особенно часто образуются в гальванопокрытиях, осаждаемых из комплексных электролитов или растворов, содержащих адсорбирующиеся добавки (поверхностно-активные вещества, коллоидные частицы). Зерна в таких осадках обычно округлой формы, а их размеры малы и большей частью примерно одинаковы. Однако, в некоторых случаях, при нестационарных условиях электролиза возникают изометрические кристаллы правильной формы с гладкими гранями и четко выраженными ребрами. Осадки с пластинчатой структурой свойственны металлам с ГПУ-решеткой. Примером служит структура осадков кадмия и цинка, полученных из сернокислых электролитов. Игольчатая структура наблюдается в осадках меди, полученных на пульсирующем токе с анодной составляющей, в тех случаях, когда происходит потеря устойчивости плоского фронта роста граней. Большинство иглообразных кристаллитов в этих осадках наклонено к плоскости электрода под углом  $35^\circ$ .

При делении структур гальванопокрытий по расположению наиболее плотноупакованных плоскостей кристаллитов относительно подложки различают два типа ориентированного роста зерен в осадках: боковой рост, когда более плотноупакованная грань растет параллельно поверхности подложки, и нормальный рост, когда более плотноупакованная грань располагается по нормали к поверхности подложки. В зависимости от того, какой рост зерна преобладает, формируется столбчатая или слоистая структура покрытий. В случаях, если скорость зарождения центров кристаллизации превалирует над скоростью их роста, образуются высокодисперсные осадки с беспорядочно ориентированными зернами.

Структуры покрытий по характеру ориентации зерен делят на три группы: неориентированные — при отсутствии взаимной ориентации зерен, ориентированные, когда большинство кристаллов в осадке имеют только одну ось текстуры, и полиориентированные, если зерна преимущественно ориентированы в нескольких направлениях.

Наконец, классифицируя структуры гальванопокрытий с точки зрения особенностей внутреннего строения кристалли-

тов, выделяют структуру с моноблочным, субструктурным и двойниковым строением зерен.

Гальванопокрытия, состоящие из моноблочных зерен встречаются сравнительно редко. Главным условием их формирования является значительное превышение скорости возникновения центров кристаллизации над скоростью роста образовавшихся трехмерных зародышей. В осадках, формирующихся по механизму слоистого роста путем образования двумерных зародышей, кристаллиты имеют субзернистое или двойниковое строение. По данным микродифракционного анализа субзеренные границы могут быть либо плоскими дислокационными, либо границами когерентных двойников роста. Двойниковое строение зерен часто наблюдается в металлических покрытиях с ГЦК-решеткой (меди, никеле, серебре и сплавов на их основе). Причем, в зависимости от условий электролиза и природы осаждаемых веществ, двойниковые образования в осадках бывают простые, полисинтетические, секториальные и некоторые другие. В покрытиях кадмия, железа и его сплавов (с ОЦК-решеткой) преобладают субзеренные дислокационные границы, а двойниковые границы почти не встречаются. Тип дислокационных границ — стенки из параллельных дислокаций, или сетки кручения, образованные винтовыми дислокациями, или неправильные сетки, состоящие из плотных сплетений дислокаций — обусловлены величиной угла разориентировки субзерен.

Отметим, что рассмотренная классификация не является окончательно сформированной. Информация, полученная с помощью современных методов исследования, уже в самое ближайшее время расширит наши знания о гальванопокрытиях и позволит углубить и детализировать классификацию их структур.

## 1.2. Структурные особенности гальванопокрытий

Значительный прогресс, достигнутый за последние 15—20 лет, в изучении кристаллического строения гальванопокрытий стал возможным благодаря разработке и применению современных физических методов исследования. Использование этих методов позволило выявить те структурные особенности гальванопокрытий, которые связаны со спецификой их роста и отличны от кристаллических объектов, полученных другими технологическими способами. К таким особенностям относятся: неоднородность структуры покрытий

по их толщине, высокая дисперсность и плотность дефектов кристаллического строения, концентрация неметаллических включений различной природы, присутствие в покрытиях термодинамически неравновесных фаз. Остановимся подробнее на некоторых из них.

Исследования структуры покрытий по их толщине показали, что слои, прилегающие к подложке, характеризуются высокими дисперсностью и дефектностью, сильной разориентацией кристаллитов, значительными внутренними напряжениями. По мере роста осадка размер слагающих его зерен постепенно увеличивается, а затем стабилизируется, плотность дефектов кристаллической решетки и величина внутренних напряжений снижаются.

Структурная неоднородность отражает последовательно протекающие стадии процесса формирования покрытий, а именно, автономное возникновение на поверхности кристаллических зародышей, их рост и последующее сопряжение с образованием сплошного слоя осадка. Однородность структуры покрытий повышается за счет ее измельчения путем использования нестационарных режимов электролиза или введения в электролиты поверхностно-активных веществ органических или неорганических соединений.

Структурная неоднородность покрытий тесно связана с концентрационной. Процесс электроосаждения покрытий из водных растворов обычно сопровождается выделением водорода. Выделяющийся водород адсорбируется на поверхности и включается в покрытия, вызывая их наводороживание. Независимо от природы металла и режимов электролиза наибольшее количество водорода содержат начальные слои осадка. С увеличением толщины слоя содержание водорода резко снижается и, начиная с определенной толщины (в зависимости от конкретных условий), степень наводороживания остается практически постоянной. Наиболее сильное наводороживание покрытий происходит при электроосаждении переходных металлов. При этом в покрытиях могут образовываться метастабильные структуры: пересыщенные твердые растворы, гидриды, фазы с аморфным строением. Стабильность таких структур невысока и после удаления водорода они распадаются, вызывая растрескивание покрытий. В практической гальванотехнике стараются избегать метастабильных структур, так как они приводят к высоким внутренним напряжениям и охрупчиванию покрытий, способствуют сниже-

нию коррозионной стойкости и уменьшению прочности сцепления с поверхностью изделий. Наряду с водородом в покрытия включаются и другие металлоиды — углерод, кислород, фосфор, сера. Так, никелевые покрытия, осаждаемые из растворов с органическими добавками, содержат до 2 % элементарного углерода в высокодисперсном состоянии, а из сульфатных электролитов — до 0,50% серы. Соосаждаемые с металлом примеси в основном локализуются по межкристаллитным границам, что свидетельствует об адсорбционном механизме их включения в покрытия.

Электроосаждение металлов происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия, в результате чего формируются очень дисперсные и дефектные структуры. Образованию таких структур способствует пассивация поверхности растущего осадка. Причиной пассивации является адсорбция на поверхности роста примесей органических соединений, ионов, не участвующих непосредственно в электродной реакции, водорода, молекул растворителя и других частиц. Чем больше концентрация адсорбирующихся частиц в растворе, тем сильнее нарушается нормальный рост кристаллов и тем выше дисперсность структуры получаемого покрытия.

Измельчение структуры гальванопокрытий обуславливает увеличение в них концентрации вакансий. Появление избыточных вакансий в решетке кристаллитов малого размера приводит к уменьшению межатомных расстояний и возникновению в ней упругих напряжений. В тех случаях, когда деформация кристаллической решетки особенно велика, возможна ее структурная перестройка и образование в осадке термодинамически неравновесных фаз, например, ГЦК-модификации кобальта, или ГПУ-модификаций никеля, меди, серебра, золота, свинца. Формирование этих метастабильных фаз при электрокристаллизации металлов связано с проявлением фазового размерного эффекта.

Вследствие высокой дисперсности, дефектности, наличия метастабильных фаз и других причин, важнейшей особенностью структуры гальванопокрытий является ее неравновесность. Такие неравновесные системы характеризуются повышенной свободной энергией и стремлением перейти в более устойчивое состояние, которое достигается старением или отжигом. Процессы, протекающие при этом в покрытиях, сводятся, в основном, к уменьшению концентраций дефектов и перераспределению их в кристаллической решетке с обра-

зованием более равновесных конфигураций. А структура и свойства претерпевают существенные изменения, которые необходимо учитывать при эксплуатации гальванопокрытий.

### 1.3. Дефекты кристаллического строения

Дефекты кристаллического строения возникают на разных стадиях формирования гальванопокрытий и генетически разделяются на унаследованные, растовые и послекристаллизационные. Характер и плотность структурных несовершенств определяются природой металла и условиями осаждения.

Из точечных дефектов в покрытиях преобладают вакансии, концентрация которых может значительно превышать термодинамически равновесную (например, в осадках серебра — 0,3; меди — 0,5; платины — 1,0 ат.%). Такой концентрации вакансий благоприятствуют высокая скорость электрокристаллизации и адсорбция примесей на растущей поверхности. Вакансии достаточно подвижны при комнатной температуре и их весьма трудно наблюдать с помощью прямых методов — ионной микроскопии и аннигиляции позитронов. Поэтому их изучают косвенно, в основном по тому влиянию, которое они оказывают на свойства электроосажденных слоев.

В качестве примесных атомов в гальванопокрытиях чаще всего выступают атомы водорода. Обычно они образуют комплексы с вакансиями, поскольку энергия связи этих дефектов довольно мала (например, в никеле 0,44 эВ). Межузельные атомы, как тип точечного дефекта, превалируют только в электроосажденных легкоплавких металлах. При электролизе таких металлов, когда формирование осадка происходит в условиях интенсивного воздействия тяжелых ионов, как бы имитируются процессы ионной бомбардировки. Учитывая относительно низкие значения энергий образования межузельных атомов в решетке легкоплавких металлов, характеризующихся слабыми силами межатомной связи, можно считать «автоимплантацию» главной причиной появления указанных дефектов в осадках цинка, свинца, висмута.

Наиболее распространенным типом линейных дефектов в гальванопокрытиях являются дислокации. По данным рентгеноструктурного анализа, плотность дислокаций в осадках железа, кобальта, никеля, хрома, платины соответствует плотности дислокаций в сильнодеформированных материалах. В осадках легкоплавких металлов, таких как цинк, кад-

мий, висмут, олово, свинец, плотность дислокаций на 2—3 порядка меньше. Характер дислокационной структуры тесно связан с основными процессами роста покрытий. В кристаллитах, растущих по механизму периодического слоеобразования, подавляющее большинство дислокаций располагается по границам слоев роста или субзерен. С увеличением угла разориентировки соседних субзерен уменьшается расстояние между дислокациями, образующими субзеренную границу, т. е. увеличивается их плотность. В объеме субзерен плотность дислокаций оказывается на 7—9 порядков ниже, чем в их границах.

Кроме дислокаций в гальванопокрытиях с помощью просвечивающей электронной микроскопии обнаружены специфические линейные дефекты — дилатационные линии. Эти дефекты образуются на ступенях роста в местах выделения водорода и отличаются высокой плотностью, превышающей плотность дислокаций.

Из поверхностных дефектов в электроосажденных слоях наиболее часто встречаются границы зерен, субзерен и дефекты упаковки. Границы зерен в покрытиях являются высокоугловыми и имеют недислокационное строение. Угол разориентировки зерен больше 20°. Это дает основание предполагать, что зерна зарождаются на полностью запассивируемых участках подложки и растут независимо друг от друга. Границы между субзернами обычно малоугловые и представляют собой плоские дислокационные сетки.

При электрокристаллизации ГЦК-металлов нарушение нормальной последовательности в расположении атомных слоев приводят к возникновению дефектов упаковки, которые бывают двойникового или деформационного типов. Наличие большого количества двойников является основной особенностью тонкой структуры электроосажденных серебра, меди, и никеля. Для этих металлов наблюдается корреляция между энергией дефекта упаковки и катодной плотностью тока, при которой появляются двойники. С ростом перенапряжения катода, за счет увеличения плотности тока, вероятность образования двойников растет. Двойники в гальванопокрытиях обычно возникают по механизму некогерентного зародышеобразования, при котором отдельные зародыши попадают в двойниковое положение относительно нижележащего слоя.

Образование дефектов упаковки деформационного типа происходит в результате последовательного двухкратного



двойникования. Поскольку вероятность такого двойникования весьма мала по сравнению с однократным, дефекты упаковки деформационного типа наблюдаются в покрытиях значительно реже двойников. Однако при электрокристаллизации металлов в присутствии адсорбирующихся добавок концентрация дефектов упаковки может быть даже выше, чем двойников.

Состояние кристаллической решетки гальванопокрытий определяется, главным образом, величиной поляризации катода и адсорбцией на поверхности растущего осадка неразряжающихся компонентов электролита. Адсорбция примесей и включение их в решетку приводят к резкому увеличению концентрации структурных несовершенств покрытий за счет уменьшения размеров коалесцирующих зародышей и стабилизации дефектов решетки в послеэлектролизный период. Введение поверхностно-активных веществ в электролиты позволяет регулировать концентрацию дефектов структуры металлических слоев в процессе их нанесения и получать необходимый комплекс свойств покрытий.

#### 1.4. Текстура гальванопокрытий

При электрохимическом способе нанесения покрытий в них нередко образуется преимущественная ориентация кристаллитов — текстура. Текстура гальванопокрытий зависит от природы осаждаемого металла и условий электролиза. С изменением условий электролиза меняется размер, форма и дефектность кристаллитов получаемых осадков и, соответственно, их текстура.

Текстуры электролитических покрытий обычно аксиальные. Направление их оси перпендикулярно подложке и совпадает с направлением подвода ионов к растущему осадку. Кроме направления оси, аксиальная текстура характеризуется также средним углом отклонения (рассеяния) ориентировки кристаллитов осадка от перпендикуляра к подложке. Чем меньше угол рассеяния, тем больше совершенство текстуры. Степень совершенства текстуры увеличивается с утолщением получаемого осадка.

Процесс текстурообразования при электрокристаллизации металлов и сплавов нельзя рассматривать в отрыве от структурных превращений. Например, интенсивно протекающие в осадках ГЦК-металлов процессы двойникования вызывают изменение преимущественной ориентации кристалли-

тов, а при электрокристаллизации двухфазных покрытий нередко наблюдается текстурное соответствие, когда наиболее плотноупакованные плоскости одной фазы стремятся сопрягаться с наиболее плотноупакованными плоскостями другой фазы.

Наличие текстуры в покрытиях приводит к анизотропии их тонкой структуры и свойств. Наибольшие величины субзерен и наименьшие значения микродеформации соответствуют кристаллитам с идеальной аксиальной текстурой. С увеличением отклонения ориентировки кристаллитов относительно оси идеальной аксиальной текстуры размер субзерен уменьшается, а микродеформация увеличивается. Степень анизотропии тонкой структуры покрытий изменяется в зависимости от характера текстуры и природы осаждаемого металла. Чем выше температура плавления осаждаемого металла, тем больше анизотропия тонкой структуры. И чем больше кристаллитов в осадке ориентировано в направлении оси текстуры, тем выше анизотропия свойств. В некоторых случаях это обстоятельство используется для улучшения функциональных характеристик покрытий. Создавая определенную текстуру, можно значительно повысить износостойкость, прочность, твердость, защитные свойства и другие характеристики покрытий.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ В ИЗУЧЕНИИ ПОКРЫТИЙ

#### 2.1. Световая микроскопия

Световая микроскопия — один из первых методов исследования структуры металлов и сплавов. Хотя возможности метода ограничены полезным увеличением 1500 раз, при котором можно наблюдать детали структуры размером не менее 0,2 мкм, этого часто достаточно для изучения строения покрытий, выявления трещин, пор и, в некоторых случаях, элементов тонкой структуры. К средствам, позволяющим расширить область применения световой микроскопии, относятся:

— метод косо́го освещения для исследования поверхности шлифа, имеющего резкий рельеф;

— метод темнопольного освещения для получения высококонтрастного изображения, четко выявляющего зернистую структуру покрытия;

— метод поляризационного освещения для изучения структуры анизотропных материалов;

— метод фазового контраста, позволяющий обнаружить разность в уровнях рельефа поверхности до 5 нм и являющийся особенно полезным при изучении границ зерен, двойников, линий скольжения и дисперсных фаз;

— метод интерференционного контраста, позволяющий не только обнаружить небольшие изменения микрорельефа поверхности, но и оценить их количественно.

В ряде случаев при исследовании покрытий возникает

необходимость установления связи между свойствами и количественными характеристиками микроструктуры, например, размером зерен, содержанием различных фаз, распределением их по дисперсности, форме и т. д. Такие задачи решает количественная металлография (стереология), операции которой весьма трудоемки. Более широкому внедрению стереологии способствует создание специальных приборов «Квантимет», «Эпиквант» и др. для количественного анализа изображений.

Конструкции современных оптических микроскопов весьма совершенны и в ближайшее время едва ли следует ожидать существенного прогресса как в области разработки новых приборов, так и в методике металлографических исследований. Поэтому улучшение качества изображения и получение дополнительной информации о структуре возможно, главным образом, за счет техники приготовления исследуемых объектов.

#### 2.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия занимает одно из ведущих мест при исследовании структуры покрытий. Применение электронной микроскопии оказало существенное влияние на развитие и формирование современных представлений о тонкой структуре гальванопокрытий, механизме зарождения и роста кристаллов при электроосаждении, морфологии электролитических осадков. Однако до сих пор темпы и уровень электронно-микроскопических исследований гальванопокрытий отстают от достижений классического металловедения в связи со спецификой электролитических покрытий, как объектов электронно-микроскопических исследований, и невозможностью прямого использования традиционных методик.

Действительно, покрытия, имеющие толщину от 10—20 нм до 10—50 мкм, как правило, состоят из нескольких слоев: электроосажденного металла или сплава, диффузионного слоя и конверсионного слоя обеспечивающего дополнительную коррозионную защиту. Причем каждый из этих слоев может иметь сложный фазовый состав. Отличие слоев и материала подложки по своим химическим и физическим свойствам при травлении в реактивах часто приводит к образованию короткозамкнутой пары, что существенно ограничивает возможности выявления их микроструктуры. В тонких

слоях всегда существует опасность полного удаления слоя прежде, чем на поверхности образуется рельеф травления. При механическом приготовлении образцов имеет место искажение микроструктуры вследствие наклепа, при этом толщина наклепанного слоя может превышать толщину самого покрытия. Наконец, при изготовлении образцов всегда приходится считаться с хрупкостью материала из-за неметаллических включений в осадке, окисления и наличия макротрещин, обусловленных внутренними напряжениями.

Наиболее простым в методическом отношении при исследовании гальванопокрытий является электронно-микроскопическое изучение реплик (слепков), получаемых с поверхности изучаемого объекта. В настоящее время в зависимости от задачи исследования применяют реплики различных типов:

— реплики без экстракции с косо́го сечения слоя покрытия для выявления микроструктуры различных фаз, расположенных по сечению покрытия;

— реплики без экстракции с поперечного сечения тонкого слоя покрытия для изучения структуры и фазового состава по толщине покрытия;

— реплики без экстракции от покрытий в плоскости, параллельной поверхности основы, для исследования влияния на микроструктуру неоднородности химического состава металла основы, наличия в нем неметаллических включений, ориентировки зерен;

— реплики, на поверхности которых содержатся отдельные кристаллы или сплошной слой какой-либо фазы, извлеченной из покрытия, допускающие проведение прямых электронно-микроскопических исследований с применением микродифракции;

— реплики от поверхности отслоя защитного покрытия для выявления характера поверхности разрушения, т. е. для решения задач аналогично микрофрактографии.

Хотя круг задач, решаемых с помощью реплик, достаточно широк, этот метод является косвенным и не дает точной информации о внутреннем строении материала и дефектах кристаллической структуры. Поэтому все больше распространяется метод прямого просвечивания тонких металлических пленок (фольг), прозрачных для электронов. Просвечивающая дифракционная электронная микроскопия обладает повышенной информативностью благодаря возможности получения в одном эксперименте изображений с высоким

разрешением (1 нм в лучших приборах) и дифракционных картин одного и того же участка образца.

Проиллюстрируем достижения просвечивающей микроскопии на примере работ, посвященных изучению тонкой структуры электролитических осадков. Рассмотрим развитие этих исследований в хронологическом порядке с тем, чтобы проследить, как по мере совершенствования приборов и техники эксперимента углублялись и детализировались получаемые результаты.

Применение просвечивающей микроскопии двадцать лет назад позволило выявить большое количество двойников в осадках никеля, имеющих текстуру. Плоскостями двойникования были плоскости (111), перпендикулярные поверхности подложки. Эти экспериментальные результаты привели к выводу, что образование текстуры объясняется возникновением новых двумерных зародышей в местах срастания двойниковых кристаллов. Спустя десятилетие, рассматривались уже вариации структурных характеристик (средние размеры зерен, их ориентация, субструктура и др.) при изменении толщины текстурированных гальванических никелевых покрытий.

Затем при изучении никелевых покрытий было выяснено, что осадки состоят из кристаллов размером 0,3—0,5 мкм, которые в свою очередь имеют субзеренную структуру слоистого типа (так называемые «пакеты роста»). Анализ субзеренных границ, выполненный на пределе разрешения электронного микроскопа УЭМВ-100К, позволил заключить, что большая их часть является границами когерентных двойников, имеющих ростовое происхождение, а другая — дислокационными границами. Аналогичная структура обнаружена в электролитических осадках железа и меди, причем при изучении электролитического железа была установлена корреляция между размерами блоков мозаики, определенных рентгенографически, и величиной «пакетов роста» на электронно-микроскопических снимках структуры. Впоследствии, такая корреляция подтверждена для никелевых покрытий. Дальнейшие исследования дислокационных субзеренных границ в еще большей степени углубили существующие представления о тонкой структуре электролитических покрытий. Было показано, что малоугловые границы представляют собой плоские дислокационные сетки, характер которых зависит от условий получения осадков (величины перенапряжения на катоде). При относительно низких перенапряжениях на-

блюдаются дислокационные границы в виде четырехугольных и гексагональных сеток дислокаций. Угол разориентировки между субзернами составляет несколько десятков минут. При высоких перенапряжениях образуются субзеренные границы со столь высокой плотностью дислокаций, что на микроэлектрограммах, полученных с этих границ, наблюдаются расщепленные рефлексы. Азимутальный угол разориентировки между субзернами в этом случае составляет несколько градусов. Кроме азимутальной составляющей по смещению Кикучи-линий установлена также горизонтальная составляющая угла разориентировки между субзернами. Полученные экспериментальные результаты подтверждают выводы о ростовом происхождении дислокационных границ, связанном с процессом двумерного зародышеобразования.

Последние наблюдения позволяют считать, что наряду с плоскими дислокационными сетками в гальванопокрытиях возможно появление объемных субзеренных границ, характерных для сильнодеформированных металлов.

Важно отметить, что полученные зависимости формирования тонкой структуры гальванопокрытий от условий электроосаждения имеют большое прикладное значение, так как позволяют эффективно управлять свойствами покрытий на стадии их нанесения и при термообработке.

Перспективы электроно-микроскопических исследований связаны с развитием метода просвечивающей дифракционной микроскопии по трем направлениям:

— использованием высоковольтных электронных микроскопов (с ускоряющим напряжением 1000 кВ и более), позволяющих просматривать объекты толщиной до 1 мкм и проводить микродифракционные исследования с участков уменьшенных размеров, что чрезвычайно важно для покрытий из-за методических трудностей, связанных с препарированием образцов;

— улучшением разрешающей способности до 0,1 нм, позволяющей применить метод прямого разрешения и выяснить детали атомного строения границ зерен и субзерен, межфазных поверхностей, различного рода несовершенств кристаллической решетки, которыми изобилуют покрытия;

— внедрением аналитических методов, позволяющих с помощью соответствующих приставок к электронному микроскопу получать не только данные о химическом составе микрообластей, но и сведения об электронной структуре, по-

ложении атомов в кристаллической решетке сложных соединений, величине смещения атомов вокруг дефекта и т. п.

### 2.3. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

**Растровая электронная микроскопия.** Принципиальное отличие растровой электронной микроскопии от просвечивающей состоит в том, что формирование изображения объекта осуществляется при сканировании его поверхности электронным зондом, диаметром до 5—10 нм. Это определяет основные особенности метода. Во-первых, становится возможным непосредственное изучение структуры поверхности покрытий в широком диапазоне увеличений от 10 до 30 000 и более с достаточно высоким разрешением (10 нм). А, следовательно, во многих случаях отпадает необходимость в специальных образцах, прозрачных для электронного луча — репликах и фольгах, методика приготовления которых сложна и трудоемка. В большинстве используемых в настоящее время растровых микроскопах стандартный образец имеет диаметр 20 мм и высоту 10 мм, но могут быть исследованы образцы много меньших размеров. Во-вторых, в растровом микроскопе достигается в сотни раз бóльшая, чем в просвечивающем, глубина фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры и объективно оценивать пространственную конфигурацию ее элементов. Наконец, растровая электронная микроскопия располагает целым рядом аналитических возможностей, которые значительно расширяют область ее применения и позволяют получать разнообразную и часто уникальную информацию. К таким возможностям относится исследование образцов «на просвет», изучение кристаллографической и дислокационной структуры в режиме каналированных электронов, наблюдение за структурными изменениями образцов непосредственно в процессе проведения динамических экспериментов (деформирования, износа, коррозии, нагрева, ионного травления), а также анализ локального химического состава. С последним связаны многие достижения микронзондовых исследований, которые далее будут рассмотрены.

По своим характеристикам растровая электронная микроскопия занимает промежуточное положение между световой и просвечивающей. Однако не следует считать их конкурирующими методами. Скорее они дополняют друг друга и

предполагают комплексное использование. Наибольшее применение растровая микроскопия нашла при исследовании морфологии поверхности покрытий.

Например, используя сочетание растровой и просвечивающей микроскопии при изучении электрокристаллизации никеля показано, что на начальных стадиях возникают многократно двойникованные кристаллы размером 50 нм с пятиугольной псевдосимметрией. В процессе дальнейшего роста и коалесценции кристаллов наблюдаются дефектные структуры с грубой полусферической морфологией. Установлено, что образование преимущественных ориентаций в никелевых покрытиях объясняется возникновением на начальных стадиях паракристаллических структур декаэдрических и икозаэдрических конфигураций.

Интересны результаты исследования морфологии поверхности роста электролитического цинка. Анализ сканограмм, полученных с помощью растровой микроскопии, послужил основой для заключения, что электрокристаллизация цинка осуществляется преимущественно по механизму слоистого роста. Причем совершенство морфологии изменяется в зависимости от величины анодной составляющей плотности тока и проявляется в более или менее четких слоях роста и правильности ограничения кристаллов. А использование просвечивающей микроскопии позволило установить корреляцию между характером морфологии поверхности роста и особенностями тонкой структуры, в частности, плотностью дислокаций в субзеренных границах.

Рассмотренные примеры свидетельствуют, что информация, полученная с помощью растровой электронной микроскопии, достаточно обширна и дает представление о морфологии покрытий. Однако она носит в основном лишь описательный характер, а количественная оценка параметров поверхности весьма ограничена (средний размер зерен, пор, плотность дислокаций). Для количественного описания структуры и выявления невидимых при визуальном анализе особенностей ее строения используются средства когерентной оптики, в частности, дифракционные картины Фраунгофера, полученные с изображений поликристаллических поверхностей покрытий. При изучении электролитических покрытий меди анализ дифракционных картин позволил оценить анизотропность структуры, связанную с взаимной ориентацией кристаллов, выстраиванием их в цепочки, наличием на них полос скольжения, а также выявить неразличимую визуаль-

но характерную ограниченность кристаллитов и блоков.

В еще большей мере эффективность растровой микроскопии повышают стереоизображения. Стереопары можно получать в любом растровом микроскопе, имеющем столик с переменным углом наклона. Снимки используются как для визуального анализа, так и для количественных измерений в трехмерном пространстве, и позволяют наиболее достоверно выявить взаимное расположение фаз в объеме покрытия и правильно оценить их истинные размеры.

Среди других перспективных направлений развития растровой электронной микроскопии, которые могут привести к качественно новым результатам в изучении покрытий, следует отметить применение ЭВМ для автоматизации анализа изображений, увеличения точности количественной оценки и повышения скорости обработки данных.

**Рентгеноспектральный микроанализ.** Основан на регистрации эмиссионного рентгеновского излучения, возбужденного сфокусированным электронным пучком диаметром 1 мкм. Диаметр зонда практически определяет линейную локальность метода. Качественный и количественный элементный анализ проводят, измеряя длину волны и интенсивность излучения относительно эталона. Рентгеноспектральный микроанализ позволяет определять все элементы от бора до урана достаточно быстро и надежно. Некоторые затруднения имеют место при определении ряда элементов в присутствии других из-за наложения линий рентгеновского спектра. Минимальная концентрация элемента, или предел обнаружения, составляет сотые доли процента для элементов с порядковым номером более 11. Для легких элементов (бор, углерод, азот, кислород) чувствительность анализа значительно меньше (1—5%). Точность количественного анализа определяется инструментальными ошибками, точностью внесения поправок и субъективными факторами. Принято считать, что абсолютная ошибка измерений составляет 3—5%, но в зависимости от конкретной задачи она может быть выше или ниже.

Рентгеноспектральный микроанализ используется для определения локального химического состава включений, фаз зерен, а также для исследования распределения отдельных элементов между структурными составляющими или в слоях покрытий. Последнее является наиболее широкой областью применения рентгеноспектрального микроанализа в гальванотехнике, поскольку при электрокристаллизации сплавов

может возникать неравномерное распределение компонентов по толщине и по поверхности осадка, а это отрицательно сказывается на эксплуатационных и технологических свойствах покрытий.

Например, в процессе осаждения сплава олово-свинец из стандартного электролита наблюдались значительные отклонения от среднего состава (до 26—20% вес), делая невозможным применение механизированных методов пайки при производстве печатных плат. Исследуя методом рентгеноспектрального микроанализа однородность состава покрытия по толщине осадка (30—100 мкм) и вдоль оси монтажных отверстий, удалось выбрать режимы электроосаждения и тип электролита, которые обеспечили отклонения состава, не превышающие 6—7% вес.

С помощью рентгеноспектрального микроанализа проведено изучение цилиндрических пермалловых пленок. Неоднородность химического состава по толщине пленки недопустима, так как препятствует получению необходимых электромагнитных параметров. Установлено, что минимальный градиент химического состава по толщине пермалловой пленки можно получить в режиме непрерывного осаждения. т. е. при постоянном движении подложки.

Результаты исследования химической неоднородности электроосажденных сплавов подгруппы железа показали, что первые слои, доступные анализу, обогащены более электроотрицательным компонентом. Причем, с ростом толщины покрытий содержание этого компонента в сплавах постепенно уменьшается. При формировании массивных осадков, толщиной более 30 мкм, когда плотность тока предельна для стационарного режима, наблюдается также неравномерное распределение компонентов по их поверхности. Появление такой неоднородности сопровождается изменением свойств осадков.

Еще одной сферой использования рентгеноспектрального микроанализа является определение толщины покрытия путем зондирования его пучками электронов с различной энергией.

В заключение следует подчеркнуть, что в отличие от растрового электронного микроскопа, подвергаемая рентгеновскому микроанализу поверхность образцов должна быть совершенно плоской и не иметь рисок и рельефа, вносящих существенные погрешности в определение концентрации. В общем случае подготовка образцов не вызывает особых

трудностей, хотя и требует определенной тщательности, исключая появление ошибок из-за возможного внедрения полирующего материала или из-за образования продуктов коррозии при травлении.

**Совместное использование растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.** Рентгеновские микроанализаторы и растровые электронные микроскопы появились независимо друг от друга, однако в настоящее время наметилась тенденция объединения их в одном приборе, сочетающем возможности обоих методов. Электронно-оптическая система в таких микронзондовых анализаторах формирует пучек в широком интервале диаметром от 5 — 20 нм до 0,2 — 2,0 мкм и позволяет, меняя систему регистрации сигналов, легко переходить от режима микроскопа к режиму анализатора.

Совместное использование обеих методик получило широкое распространение при анализе поверхности металлических образцов, но применительно к покрытиям носит пока эпизодический характер. Одним из таких примеров является изучение совместного разряда цинка и кобальта из сернокислых электролитов. Результаты исследования показали, что поверхность осадка сформирована выпуклыми морфологическими элементами — ячейками гамма-фазы, а альфа-кобальт кристаллизуется в углубления между ними. Построение поляризационных кривых позволило установить соответствие между потенциалом микроучастка катода и отрицательностью осаждающейся на этом микроучастке фазы.

Микронзондовые анализаторы с успехом могут быть использованы для исследования сегрегаций примесей по границам зерен в покрытиях, для определения диффузионных характеристик, изучения процессов окисления и др. Несомненно, в ближайшем будущем сочетание растровый электронный микроскоп — рентгеноспектральный микроанализатор привлечет более пристальное внимание экспериментаторов, занимающихся покрытиями.

#### 2.4. Автоионная микроскопия

Автоионная микроскопия широко применяется в физическом металловедении для изучения атомной структуры металлов и сплавов. Атомное разрешение делает автоионную микроскопию пока единственным методом для прямого наблюдения точечных дефектов—вакансий и межузельных атомов, а

Также для наблюдения тонкой структуры более протяженных несовершенств кристаллической решетки — дислокаций, дефектов упаковки, двойниковых границ, границ зерен. В область применения метода входит изучение процессов адсорбции, коррозии и окисления. Причем автоионная микроскопия позволяет не только исследовать атомную конфигурацию, но и проводить атомно-локальный химический анализ с атомным зондом. Далеко не полное перечисление экспериментальных возможностей предполагает высокую эффективность автоионной микроскопии для исследований структуры покрытий. Однако, к настоящему времени имеется весьма ограниченное количество работ, выполненных на таких объектах. Причиной этому могут быть следующие сдерживающие факторы.

Во-первых, атомное разрешение на автоионном микроскопе сравнительно легко достигается лишь для тугоплавких металлов — вольфрама, тантала, рения, циркония, ниобия, молибдена, платины, когда в качестве изображающего газа обычно используется гелий. При такой технике эксперимента, требующей высокой напряженности электрического поля для автоионизации атомов гелия, образцы из других материалов под действием возникающих механических напряжений разрушаются и теряют химическую стабильность. Подобное обстоятельство вынуждает применять водород, как газ, формирующий изображение. Это на порядок снижает разрешающую способность, но, тем не менее, позволяет наблюдать контраст от частиц размером 1—2 нм, например, при исследовании пленочных дисперсноупрочненных композиций на основе никеля. Новые аппаратные разработки, в частности микроканальные усилители яркости изображения, расширяют круг исследуемых металлов и дают возможность получать качественные снимки с удовлетворительным разрешением от некоторых плоскостей решеток железа, никеля, кобальта, золота, меди, палладия, родия.

Другая трудность изучения покрытий состоит в том, что образец для автоионной микроскопии должен иметь специфическую геометрию в виде тончайшей иглы с радиусом кривизны у вершины порядка 10—100 нм. Изготовление образцов путем электрополировки заготовок клиновидной формы, предварительно вырезанных из пленок толщиной около 40 мкм, навряд ли может быть рекомендовано для гальванопокрытий, поскольку совершенно исключает возможность исследования начальных стадий осаждения и особенностей структуры в тонких слоях. Значительно более прогрессивным

следует признать электролитическое нанесение покрытий на заранее подготовленную и отвечающую всем требованиям эксперимента иглу из какого-либо тугоплавкого металла. Так, с использованием вольфрамовых и иридиевых стержней, была исследована структура электроосажденных платины, меди и родия. В полученных покрытиях с размером кристаллитов 5—50 нм обнаружена высокая плотность дислокаций и впервые, применительно к электролитическим осадкам, при прямом наблюдении зафиксирована высокая концентрация вакансий и вакансионных кластеров. Ориентация кристаллитов при этом не зависела от ориентации основного материала. Аналогичные результаты были получены позже при изучении структуры черного хрома и никеля, электроосажденных на острие из нержавеющей стали.

Вероятно, дальнейшие перспективы применения автоионной микроскопии для исследования покрытий связаны с совершенствованием методики получения качественных образцов.

## 2.5. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ по-прежнему остается самым универсальным и распространенным при исследовании покрытий. Он используется для изучения кристаллической структуры, качественного и количественного анализа, определения размеров, распределения и расположения отдельных кристаллитов в поликристаллической структуре, для исследования типа, концентрации и распределения дефектов решетки, а также анализа атомной структуры частично упорядоченных и некристаллических покрытий. Классический подход к решению этих задач показан в учебниках и монографиях, поэтому основное внимание будет обращено на работы, выполненные в последние годы.

Так, разработана методика количественной оценки многокомпонентной аксиальной текстуры непосредственно по кривой текстурной записи исследуемого образца. Для этого предлагается определять истинные профили текстурных максимумов, учитывая соотношение их интенсивностей и угловое расстояние между ними, а затем вычислять количественные характеристики текстуры: процент кристаллитов с беспорядочной ориентировкой, процент текстурированных кристаллитов и средний угол рассеяния аксиальной текстуры. Проведенная таким способом оценка степени текстурирования позволила

установить зависимость износостойкости хромовых покрытий от количественных характеристик их текстуры.

Наличие острой аксиальной текстуры зачастую вызывает затруднения при рентгеновских исследованиях, так как при съемке дифрактограммы по схеме Брэгга-Брентано ряд дифракционных максимумов может совпадать с фоном. Чтобы записать все линии, необходимые для определения элементов тонкой структуры, используют гониометрическую приставку ГП-2. Такой прием позволяет определить средние величины блоков мозаики и микродеформации покрытий, на дифрактограммах которых, снятых по обычной методике, дифракционные максимумы отсутствуют.

Сделаны первые попытки применения к исследованию электролитических покрытий высокотемпературной рентгенографии — метода, который используется пока чрезвычайно редко. Между тем, изучение полиморфных и фазовых превращений и структуры фаз, устойчивых только при высоких температурах, наиболее надежно можно проводить именно этим методом. Причем, если раньше главным препятствием для широкого внедрения высокотемпературной рентгенографии являлось отсутствие простых в изготовлении и удобных в работе рентгеновских камер, то сейчас их производят серийно.

Возможности высокотемпературной рентгенографии хорошо иллюстрирует исследование природы кубической модификации электроосажденного кобальта. Этот вопрос длительное время был предметом широкой дискуссии: одни исследователи считали, что при определенных условиях электролиза на катоде возможно образование высокотемпературного кубического кобальта, другие — что кубическая фаза является гидридом кобальта. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, нагрев образцов осуществлялся в высокотемпературной установке УВД-2000 (диапазон рабочих температур от 20 до 2000°C) ступенчато через 30—50°C. По дифрактограммам определялись интегральные интенсивности линий (101) для ГПУ — фазы кобальта и (200) для ГЦК — фазы и строились температурные зависимости. Логарифм интенсивности какой-либо линии, как функция температуры, меняется линейно. Таким образом, любое отклонение от линейности обусловлено изменением объемной доли фаз и может служить индикатором фазовых превращений. Анализ полученных экспериментальных зависимостей

позволил достоверно установить природу фазы, идентифицируя ее как кубическую модификацию кобальта.

Сказанное выше относительно высокотемпературной рентгенографии в равной мере относится и к низкотемпературной. Применение низкотемпературной установки УРНТ-180 (диапазон рабочих температур от  $-180$  до  $+20^\circ\text{C}$ ) может оказаться весьма эффективным при исследовании покрытий, в которых уже при комнатной температуре происходит перестройка кристаллической решетки, как это, например, имеет место в послеэлектролизный период. Однако, скорость послеэлектролизных процессов иногда столь велика (например, при миграции межузельных атомов), что за время между окончанием электроосаждения и началом регистрации рентгенограмм, с осадком могут произойти необратимые изменения. В этом случае применение низкотемпературной рентгенографии не снимает проблемы, и радикальным решением становится рентгеноструктурный анализ гальванических покрытий непосредственно в процессе электролиза. Но и здесь имеют место методические трудности, связанные с ослаблением рентгеновского излучения при прохождении через электролиты. Поэтому съемку рентгенограммы в ячейке впервые осуществили, используя разбавленный раствор азотнокислого серебра, покрывающий тонкой пленкой в 100 — 200 мкм исследуемый электрод. Но метод не получил распространения из-за невозможности применить реальные концентрированные электролиты и корректно проводить процесс электролиза.

Новые возможности при исследовании структуры гальванических покрытий в процессе электроосаждения открывает использование синхротронного излучения. Режим электролиза в этом случае задается с помощью потенциостата, управляемого аналоговым преобразователем, выполненным в стандарте КАМАК. Информация с режиме электролиза поступает на ЭВМ от двух аналого-цифровых преобразователей, один из которых измеряет потенциал на исследуемом электроде, а второй — ток, протекающий в ячейке. Рентгенограммы регистрируются во время электролиза через запрограммированный интервал времени и записываются с помощью измерителя временных интервалов в буферное запоминающее устройство. Уникальные характеристики синхротронного излучения позволяют уменьшить вклад в рентгенограмму фонового рассеяния от раствора и осуществить быструю регистрацию серии рентгенограмм. Монохроматизация, формирование пучка, а также регистрация дифрагированного излучения



осуществляется на специально разработанном дифрактометре с использованием электрохимической ячейки особой конструкции и позволяет получать рентгенограмму за 0,001 сек.

## 2.6. Оже-электронная и фотоэлектронная спектроскопия

Среди новых эмиссионных методов анализа поверхности наибольшее распространение применительно к исследованию покрытий получили методы в основе которых лежит Оже-эффект и фотоионизация. Это Оже-электронная спектроскопия и фотоэлектронная спектроскопия, чаще называемая электронной спектроскопией для химического анализа. Уникальные аналитические характеристики (таблица 2) обусловили применение методов к исследованию явлений, связанных с окислением, коррозией, пассивированием металлических поверхностей, адгезией покрытий и пр.

Оже-спектроскопия обладает высокой чувствительностью (в среднем на 1—2 порядка выше фотоэлектронной), быстротой получения спектра, возможностью обнаружения всех химических элементов, кроме водорода и гелия, дает надежную количественную информацию о составе поверхностного слоя (0,5 — 3 нм), а в сочетании с ионным травлением позволяет получать профили распределения элементов по глубине. Так, используя Оже-спектроскопию с ионным травле-

Таблица 2

Аналитические характеристики методов исследования поверхностей

Характеристика	Оже-спектроскопия	Фотоэлектронная спектроскопия
Чувствительность анализа, %	0,1 — 0,01	1 — 0,01
Точность анализа, %	5 — 10	5 — 10
Возможность обнаружения элементов	Начиная с лития	Начиная с лития
Разрешение на глубине, нм	0,3 — 3	0,3 — 3
Разрешение на поверхности (линейный размер)	0,5 нм — 5 мкм	2 — 10 мм
Возможность получения информации о химической связи	+	+ +
Возможность анализа без разрушения образца	+	+ +

нием, при изучении механизма электрохимического сплавообразования цинка и никеля было выявлено неоднородное распределение никеля по толщине покрытия. Аналогичный прием применен при исследовании электроосажденного серебра. На основании анализа интенсивностей Оже-спектров и их изменений при постепенном утонении слоев методом ионного травления было показано, что в процессе получения покрытий происходит адсорбция компонентов раствора (серы и хлора), концентрация которых на границе основа — покрытие оказалась повышенной. Неравномерное распределение примесных компонентов (калия, натрия, азота и др.) установлено также при получении золотых покрытий из цианистых электролитов.

Относительно неплохое разрешение по поверхности Оже-спектроскопии, определяемое диаметром первичного пучка электронов (от 5 мкм до 50 нм), привело к развитию сканирующей Оже-электронной спектроскопии для изучения пространственного распределения элементов в поверхностном слое. Сканирующая Оже-спектроскопия дает информацию о топографии поверхности, а применение метода в уже рассмотренных выше комбинациях с ионным травлением делает исследование комплексным.

Примером такого подхода в гальванотехнике может служить идентификация инородных включений, являющихся причиной отслаивания, вслучивания, слабой адгезии или обезсвечивания гальванических покрытий. Так, при анализе спектров Оже-электронов в местах прочных и непрочных соединений электролитических осадков с подложкой видно, что слабая механическая прочность соединения проявлялась там, где зафиксировано присутствие таллия на поверхности. Профили концентрации показали, что область сегрегации таллия занимает несколько атомных слоев вблизи поверхности, причем прочность соединения ухудшается при увеличении количества таллия, присутствующего на поверхности. После идентификации загрязнений сравнительно просто установить, на каком этапе технологического процесса вводились вредные компоненты, в частности, таллий был примесью в растворе электролита для нанесения покрытия.

Метод Оже-спектроскопии может быть использован не только для объяснения причин изменения механической прочности сцепления гальванопокрытий, но и других свойств. Например, окись цинка на поверхности прижимного контакта с гальваническим золотым покрытием обусловила высокое

контактное электросопротивление и явилась непосредственной причиной электрических отказов (оксидный слой имел толщину порядка 30—50 нм и был локализован в области контакта). В другом случае было установлено, что сегрегация калия, кальция, магния и кремния в поверхностном слое 20 нм, вызывают местную коррозию стальных деталей после нанесения гальванического цинкового покрытия.

Ранее уже отмечалось, что по чувствительности при проведении элементного анализа Оже-спектроскопия превосходит фотоэлектронную. То же самое можно сказать и об анализе пространственного распределения компонентов, так как при фокусировке рентгеновских лучей облучению подвергается большой участок поверхности размером от 2 до 10 мм (в Оже-спектроскопии от 50 нм до 5 мкм). Однако для того, чтобы ответить на вопрос, получен ли сигнал от изолированного атома, или от атома, входящего в состав соединения, т. е. получить информацию о химических связях, метод фотоэлектронной спектроскопии является более точным. Энергия фотоэлектронов однозначно связана с валентным состоянием атома и в спектрах соединений это проявляется в сдвиге электронных линий. Изменение энергии связи электронов можно легко интерпретировать на основе элементарных представлений, и определение химического состояния молекулярных соединений по химическим сдвигам в настоящее время сравнительно простая задача. В противоположность этому интерпретация химических сдвигов в спектрах Оже-электронов требует большого труда. Зондируется толщина в методе фотоэлектронной спектроскопии составляет 0,3 — 3 нм, однако для получения сведений о составе образца на разной глубине, как и в случае Оже-спектроскопии, используют ионное травление.

Оже-электронная и электронная спектроскопия для химического анализа хорошо дополняют друг друга и поэтому часто объединяются в одном приборе или в комбинации с другими методами изучения поверхности. Такие спектрометры, как правило, снабжены ЭВМ, камерой для обработки образцов и шлюзования, перчаточным боксом с инертной атмосферой, устройством для манипуляций с образцами и т. д., что значительно расширяет возможности исследования. Но надо иметь в виду, что фотоэлектронная спектроскопия — неразрушающий метод анализа, так как рентгеновское излучение практически не создает радиационных повреждений поверхности материалов. Поэтому образец после изучения этим

методом в принципе может быть использован для дальнейших исследований, чего нельзя сказать об Оже-спектроскопии, где зондирование поверхности осуществляется пучком электронов. Кроме того, в технике эксперимента обоих методов широко применяется ионное травление для очистки поверхности или послыонного анализа. Во всех этих случаях требуется известная осторожность при интерпретации результатов, а также в использовании образца для других исследований, поскольку ионная или электронная бомбардировка способны изменить структуру поверхности вплоть до ее аморфизации.

## 2.7. Ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра)

Основой метода ядерного гамма-резонанса является открытый Мессбауэром эффект резонансного поглощения гамма-квантов ядрами в твердом теле без потери энергии на отдачу. Благодаря рекордно высокой разрешающей способности, мессбауэровская спектроскопия оказалась эффективной при изучении различных сверхтонких взаимодействий в твердых телах. Наиболее существенные результаты были получены при исследовании магнитной структуры, электронного распределения, фазового состава, фазовых превращений и процессов упорядочения.

Применение мессбауэровской спектроскопии возможно при наличии подходящего ядерного перехода у одного из изотопов исследуемого элемента. В настоящее время известно несколько десятков элементов, на которых наблюдается эффект Мессбауэра, но практически большинство мессбауэровских исследований в области металловедения относятся к изотопам железа (более половины), олова, золота и некоторым другим. Прямое изучение металлов (и сплавов на их основе), не имеющих мессбауэровских нуклидов, невозможно, а имеющих короткоживущие нуклиды, методически сложно. Однако такие системы можно изучать косвенно, если вводить в них изотопы, являющиеся источником мессбауэровского излучения. Наиболее просто эта операция осуществляется применительно к электролитическим осадкам, поскольку изотопы, как правило, вводятся в процессе получения покрытий. Например, при исследовании структуры электроосажденного никеля мессбауэровский нуклид  $(^{57}\text{Co})$  был одним из компонентов ванны никелирования. Таким образом, круг исследуемых объектов может быть значительно расширен.

К основным параметрам, определяемым по мессбауэровским спектрам, относятся: изомерный сдвиг, число линий (сверхтонкая структура) спектра, ширина экспериментальной линии поглощения и ее высота. Все они могут быть использованы для получения информации об особенностях кристаллической и магнитной структуры электролитических покрытий.

**Изомерный сдвиг линии.** Экспериментально значение изомерного сдвига определяется как разность между положением центра тяжести линии поглощения и нулевым значением скорости по шкале скоростей. Изомерный сдвиг возникает в том случае, когда источник и поглотитель химически различны, вследствие чего сдвиг иногда называют химическим. Величина сдвига зависит, главным образом, от зарядовой плотности электронов и поэтому очень чувствительна к валентному состоянию. Это позволяет использовать изомерные сдвиги для идентификации состояния атомов компонентов в соединениях или сплавах.

С помощью изомерного сдвига идентифицированы, например, составы медно-оловянных сплавов, осажденных из триполифосфатного электролита. Установлено, что в зависимости от потенциала осаждения фазовый состав покрытия может варьироваться. Изучая электроосажденное золото, упрочненное кобальтом, удалось показать, что кобальт в исследуемых образцах присутствует в форме комплексного соединения.

При анализе гамма-резонансных спектров композиционных покрытий олова с карбидом циркония, полученных при нестационарных режимах электролиза, отмечено влияние на величину изомерного сдвига дисперсности частиц и дефектов кристаллической структуры покрытий. Вакансии, дислокации, дефекты упаковки приводят к перераспределению электронной плотности в кристалле и, следовательно, к изменению значения изомерного сдвига.

Благодаря систематическим исследованиям изомерных сдвигов к настоящему времени накоплен большой опыт по их интерпретации, но в некоторых случаях встречаются значительные трудности. Например, в сплавах переходных металлов в связи с отсутствием для них строгой электронной теории. В настоящее время зависимость между изомерным сдвигом и химическими свойствами еще не установлена в такой степени, чтобы использовать ядерный гамма-резонанс без привлечения дополнительных методов.

**Сверхтонкая структура спектра (число линий).** В сверхтонкой структуре спектров проявляются эффекты магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия, обусловленные расщеплением ядерных уровней.

В магнитоупорядоченных системах сверхтонкое расщепление характеризуется эффективным магнитным полем на резонансных ядрах. Величина эффективного магнитного поля определяется из разницы в положении центров тяжести крайних пиков расщепления. Расщепление и правила отбора для магнитных дипольных переходов в случае наиболее часто используемого мессбауэровского изотопа ( $^{57}\text{Fe}$ ) приводят к возникновению в спектре шести линий поглощения. Относительные интенсивности линий секстета в отсутствие анизотропии подчиняются соотношению 3:2:1:1:2:3. Появление преимущественных направлений магнитных силовых линий меняет соотношение интенсивностей, что используется для обнаружения магнитной анизотропии. Так, перераспределение относительных интенсивностей линий секстета текстурованного электролитического никеля связано с изменением направления легкого намагничивания. Магнитная анизотропия обнаружена также при мессбауэровских исследованиях электролитических аморфных сплавов железо-фосфор, подвергнутых отжигу.

Эффективное магнитное поле исключительно чувствительно к локальному окружению резонансных ядер атомами примесей. В настоящее время, особенно для сплавов железа, хорошо известны концентрационные зависимости среднего эффективного магнитного поля, которые обычно линейны и лишь для некоторых составов носят более сложный характер. В частности, в электроосажденных сплавах железо-никель установлено отклонение от линейности вблизи состава инвара. Знание таких зависимостей позволяет получать информацию о распределении атомов примесей в твердых растворах.

Представления о сверхтонкой структуре чрезвычайно эффективны при исследовании фазовых превращений, когда фазы различаются по своей магнитной структуре, особенно при переходе от упорядоченного магнитного к парамагнитному состоянию. При этом наблюдается переход от магнитно расщепленного секстета к отдельной линии или дублету. При изучении фазового строения электролитических сплавов железо-молибден, такой переход наблюдается при содержании молибдена в сплаве выше 14 ат. %.

Другой важной характеристикой сверхтонкой структуры

является квадрупольное расщепление. На гамма-резонансных спектрах немагнитных материалов (когда полностью отсутствует магнитное расщепление) квадрупольное расщепление проявляется в виде дублета (двух линий), а его величина определяется по расстоянию между линиями. Квадрупольное расщепление чувствительно к точечной симметрии непосредственного окружения мессбауэровского атома и не равно нулю, если симметрия окружения атома ниже кубической. Это позволяет использовать данный параметр для изучения точечных дефектов структуры, так как даже в решетках с кубической симметрией наличие катионных вакансий, связанных с ионом железа, приводит к нарушению такой симметрии и изменению спектра. Появление квадрупольного расщепления на гамма-резонансных спектрах может служить индикатором фазовых превращений, когда имеет место переход от кубической сингонии к структуре с более низкой симметрией.

Мессбауэровские исследования часто проводят на материалах, в которых наблюдаются эффекты как магнитного дипольного, так и электрического квадрупольного, взаимодействий. Такое комбинированное взаимодействие меняет относительное расположение шестерки линий сверхтонкой структуры и спектр усложняется.

**Ширина линии и ее высота.** Экспериментальное измерение ширины для мессбауэровской линии лоренцевой формы проводят на половине высоты. Наименьшей достижимой шириной линии является ее естественная ширина, определяемая временем распада ядерного уровня. Ширина линии, получаемая в экспериментах, обычно несколько больше. К уширению линии могут приводить различные причины. Для линий мессбауэровских спектров электролитических сплавов замещения и внедрения характерно концентрационное уширение, вызванное изменением условий резонансного поглощения гамма-квантов ядрами, имеющими различное окружение. Если в кристаллической решетке вокруг резонансного ядра имеется несколько различных конфигураций атомов примеси, то результирующий спектр представляет собой суперпозицию нескольких спектров, соответствующих определенным локальным окружениям, но отвечающих одному и тому же переходу. Это в свою очередь приводит к уширению линий спектров или даже к изменению их формы.

Интенсивности компонент (высота линии) сложного мессбауэровского спектра пропорциональны вероятностям раз-

личных конфигураций окружения резонансных атомов атомами примеси, т. е. дают количественную информацию о ближайшем окружении. Использование этих характеристик в сочетании с данными о влиянии ближайшего окружения на эффективное магнитное поле позволяет изучать процессы, связанные с образованием скоплений примесных атомов и выделением фаз. Например, при исследовании электролитических сплавов железо-никель показано, что увеличение содержания никеля или повышение поляризации катода приводит к концентрационной или фазовой нестабильности сплава по сравнению с термодинамически равновесным состоянием.

**Экспериментальные особенности.** Образцы для мессбауэровской спектроскопии обычно имеют вид тонких фольг, например, при работе с железом 20—30 мкм. Методика их приготовления из электролитических осадков сравнительно проста, чаще всего достаточно химически растворить подложку с последующей электрополировкой. Тонкие фольги используются в эксперименте по схеме «на просвет», получившей в настоящее время наибольшее распространение. Такая схема реализуется при съемке гамма-резонансных спектров на серийных приборах ЯГРС-4. Если тонкие фольги по каким-либо причинам не могут быть получены, применяют съемку массивных образцов «на отражение». В этом случае для компенсации потерь интенсивности требуется на порядок более высокая активность источника и спектрометр особой конструкции.

При изучении электролитических покрытий возможна постановка эксперимента, когда образец в процессе съемки находится в электрохимической ячейке. Такой подход позволяет исследовать структурные особенности непосредственно в процессе электролиза. Появляется возможность абстрагироваться от воздействий внешней среды, которые часто вносят необратимые изменения в покрытие и исключить послеэлектролизные явления, протекающие во время манипуляции с образцом.

## 2.8. Аннигиляция позитронов

Метод аннигиляции позитронов представляет интерес прежде всего при изучении особенностей образования и распределения дефектов кристаллической структуры в покрытиях. Метод основан на способности позитронов аннигилиро-

вать с электронами с испусканием жестких аннигиляционных квантов, которые могут быть зарегистрированы специальными устройствами. В качестве источника позитронов используют радиоактивные изотопы натрия, меди и др. Попав в металл, позитрон замедляется его внутренним электрическим полем до тепловых скоростей (термализуется) и блуждает по решетке, пока не аннигилирует, столкнувшись с электроном проводимости. Если локализованные позитроны аннигилируют на дефектах, то изменяются их характеристики: время жизни позитронов, угловое распределение аннигиляционных гамма-квантов и доплеровское уширение аннигиляционной линии.

В металлах позитроны могут захватываться и локализоваться такими дефектами кристаллической решетки как вакансии, бивакансии, а также скопления вакансий, поры и дислокации. Реакция позитронов на отдельные межузельные или примесные атомы, дефекты упаковки и макроскопические дефекты (пустоты и трещины) протяженностью более 1 мкм в общем слабая. Возможен захват позитронов границами зерен, однако существенным такое взаимодействие будет при размере зерна менее 1 мкм.

В настоящее время разработана теория аннигиляции позитронов в реальных кристаллах, позволяющая по изменению аннигиляционных характеристик судить о внутренней электронной структуре дефектов, их виде и концентрации. Например, вследствие пониженной плотности электронов проводимости у дефекта, среднее время жизни позитрона повышается, высота пика кривой угловой корреляции возрастает. Если позитроны аннигилируют при нескольких видах дефектов кристаллической решетки, параметры аннигиляции носят более сложный характер, но и в этом случае модель захвата позволяет различать дефекты и дифференцировать их вклад с помощью ЭВМ.

Для исследования покрытий сделаны лишь первые попытки применения аннигиляции позитронов. Этим методом изучали структуру электролитических осадков никеля, полученных из различных электролитов. Было показано, что в образцах, осажденных при низких катодных плотностях тока и имеющих незначительные внутренние напряжения, среднее время жизни позитронов составляет 160 пс. Увеличение плотности тока приводит к росту внутренних напряжений и увеличивает время жизни позитронов до 260 пс. Такая зависимость лишь в первом приближении может быть использована

для количественного определения внутренних напряжений, но однозначно свидетельствует о связи величины внутренних напряжений с концентрацией дефектов кристаллической структуры осадка. Интерпретация полученных аннигиляционных характеристик позволила установить три типа дефектов, возникающих при электроосаждении и влияющих на захват позитронов. Это вакансии, дислокации и трехмерные дефекты, имеющие объем не менее трех вакансий. Последние являются, очевидно, водородными сегрегациями на границах зерен.

При отжиге покрытий наблюдается изменение параметров аннигиляции. На начальной стадии при температурах 40—120°C происходит увеличение параметра углового распределения аннигиляционных фотонов, указывая на захват позитронов дефектами вакансионного типа. Повышение температуры отжига до 250°C приводит к уменьшению параметра углового распределения. С этими изменениями коррелируют значения твердости, микроискажений и периода решетки, свидетельствуя о трансформации дефектов кристаллического строения.

Полученные результаты позволяют считать, что в перспективе аннигиляция позитронов получит более широкое применение для исследования покрытий. Метод пригоден для исследования поликристаллических образцов с текстурой или без нее. Образцы могут быть круглые, квадратные или произвольной формы площадью 25—100 кв. мм. Толщина образца определяется глубиной проникновения позитронов и составляет для таких металлов, как алюминий, никель и железо, соответственно, 96, 28 и 13 мкм при использовании позитронов изотопа натрия. Подготовка образцов проста и включает удаление с помощью электролитического полирования прородированных слоев и последующую очистку спиртом. К недостаткам метода аннигиляции позитронов можно отнести сложность оборудования и длительность снятия спектра, которая составляет 10—20 ч в зависимости от мощности источника и статистической точности.

## 2.9. Комплексный подход в практике исследований покрытий

Достоверные выводы, как правило, могут быть сделаны на основании экспериментальных данных, полученных несколькими методами исследования, которые подтверждают и дополняют друг друга. Наиболее рациональные сочетания

методов в зависимости от изучаемых процессов и явлений приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Основные структурные особенности покрытий  
и типичные методы исследования

Размерная характеристика	Структурная особенность	Аналитическая проблема	Метод исследования
1	2	3	4
Трехмерная	Макродефекты	Трещины, расслоения, поры, водородные камеры, питтинг	Световая микроскопия, растровая электронная микроскопия
		Состав (фазовый анализ)	Микрорентгеноспектральный анализ, Оже-электронная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, мессбауэровская спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия
	Фазы, включения	Структура и параметры решетки	Рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, дифракция нейтронов
		Объемные доли фаз	Количественная металлография, микрорентгеноспектральный анализ, мессбауэровская спектроскопия
Текстуры	Размер зерна и включений, объемное распределение	Количественная металлография, просвечивающая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, растровая электронная микроскопия	
		Тип и степень текстурирования	Рентгеноструктурный анализ, мессбауэровская спектроскопия, дифракция электронов, световая микроскопия
	Распределение элементов	Химическая неоднородность по толщине осадка и по поверхности	Микрорентгеноспектральный анализ, Оже-электронная спектроскопия
	Сегрегации по границам зерен и диффузионные зоны	Микрорентгеноспектральный анализ, Оже-электронная спектроскопия	

1	2	3	4
Двухмерная	Границы зерен, субзерен и фаз	Удельная поверхность зерен и границ фаз	Количественная металлография, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия
		Состав	Оже-электронная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия
	Наружная поверхность	Структура	Просвечивающая электронная микроскопия, автоионная микроскопия
		Глубина неровностей	Световая микроскопия, растровая электронная микроскопия
Одномерная	Дефекты упаковки двойникового и деформационного типов	Морфология	Световая микроскопия, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия
		Состав	Оже-электронная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия
	Изображение	Плотность дефектов упаковки	Световая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия
		Изображение	Рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия
Нульмерная	Вакансии и междоузельные атомы	Плотность дислокаций	Рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия
		Концентрация, распределение	Автоионная микроскопия, аннигиляция позитронов

В таблице приведены наиболее апробированные сочетания методов при решении типовых задач в практике исследования структуры покрытий. Следует, однако, иметь в виду, что указанные сочетания не являются единственно возможным и в зависимости от конкретных условий могут корректироваться.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 206 с.
2. Вишенков С. А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Металлургия, 1975. 312 с.
3. Жданов Г. С., Илюшин А. С., Никитина С. В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. М.: Наука, 1980. 256 с.
4. Избранные методы исследования в металловедении (Под редакцией Хунгера Г.-И.: Пер. с нем.). М.: Металлургия, 1985. 416 с.
5. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
6. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 560 с.
7. Металловедение термическая обработка стали: Справочник: В 3 т. Т. 1. Методы испытаний и исследования (Под ред. Бернштейна М. Л., Рахштадта А. Г.). М.: Металлургия, 1983. 352 с.
8. Поветкин В. В., Ковенский И. М. Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия, 1989. 136 с.
9. Полукаров Ю. М. Образование дефектов кристаллической решетки в электроосажденных металлах. В кн.: Итоги науки. Электрохимия. М.: Изд-во ВИНТИ, 1968. С. 72—113.
10. Тушинский Л. И., Плохов А. В. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.
11. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. 632 с.
12. Черепин В. Т., Васильев М. А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 400 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Часть I. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	
1.1. Классификация кристаллических структур	5
1.2. Структурные особенности гальванопокрытий	9
1.3. Дефекты кристаллического строения	12
1.4. Текстура гальванопокрытий	14
Часть II. МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ В ИЗУЧЕНИИ ПОКРЫТИЙ	
2.1. Световая микроскопия	16
2.2. Просвечивающая электронная микроскопия	17
2.3. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ	21
2.4. Автоионная микроскопия	25
2.5. Рентгеноструктурный анализ	27
2.6. Оже-электронная и фотоэлектронная спектроскопия	30
2.7. Ядерный гамма-резонанс	33
2.8. Аннигиляция позитронов	37
2.9. Комплексный подход в практике исследования покрытий	39
ЛИТЕРАТУРА	42

**Илья Моисеевич КОВЕНСКИЙ**

**Виктор Владимирович ПОВЕТКИН**

**СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
И КОНТРОЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Печатается согласно сводному тематическому плану  
выпуска литературы Союза научных и инженерных  
обществ СССР на 1989 год

РД 03297.

Заказ 1939.

Тираж 300.

04.09.89 г.

---

Филиал изд-ва «Тюменская правда»