

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННОГО МЕТАЛЛА*

Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев и В. А. Дмитриев

В предыдущей работе [2] одним из нас выдвинуто представление о процессе анодного растворения металла, как о процессе закономерного и избирательного растворения отдельных элементов поверхности (электродекристаллизация), относящихся к кристаллической решетке металла. Совершенно закономерным следствием такого представления являлось установление [3] новой характеристики поверхности металла, подвергнутого анодному растворению при определенном режиме процесса. Этой новой характеристике предварительно и условно было дано название «текстура травления»; под этим следует понимать не только чисто поверхностное, но и в известной мере глубинное расположение фигур травления. Текстура травления должна, очевидно, являться причиной целого ряда свойств поверхности металла, как, например, смачиваемость, смазываемость, срастание с электролитическими осадками, сопротивление коррозии, блеск и другие свойства.

В целях экспериментального обнаружения текстуры травления на аноднообработанных поверхностях нами были осуществлены опыты анодного растворения текстурированных образцов массивного металла и обычных гальванических осадков [4]. При постановке этих опытов мы исходили из следующих соображений. Очевидно, всякое упорядочение в расположении кристаллитов, составляющих поверхностные слои металла, должно способствовать наиболее четкому выявлению текстуры травления по какому-нибудь характерному для нее свойству. Одним из таких свойств, является, как уже указано, блеск поверхности металла. Действительно, в металлографии известен особый метод определения ориентировки кристаллитов, так называемый метод максимального блеска [5]. Тамман в свое время применял этот метод для определения ориентировки медных кристаллитов на шлифе, протравленном персульфатом аммония. Так как при освещении такого шлифа вся поверхность светилась равномерно и обнаруживала явление максимального блеска, то следовало сделать предположение, что, кроме видимых фигур травления, на шлифе появились также многочисленные, очень малые, невидимые при увеличении в 900 раз, но также точно ориентированные фигуры.

Таким образом упорядоченное расположение мельчайших фигур травления, текстура травления, обуславливает явление максимального блеска. Отсюда, очевидно, мы вправе сделать и обратное заключение, что в случае появления поверхностей, дающих эффект максимального блеска, причину его следует видеть в отчетливой текстуре травления, степень совершенства которой должна повышаться с повышением степени совершенства обычной текстуры металла.

Следует, однако, отметить, что для наиболее отчетливого ее выявления необходимо работать с поверхностью, приближающейся к поверхности монокристалла. В этом случае наибольшая точность ориентировки фигур травления даст также и наибольший эффект блеска. Его наличие, а также большая или меньшая величина, и будет являться критерием оценки текстуры травления.

* Частично доложено на второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии [1].

Известно, что одним из способов приближения структуры поверхности поликристаллита к структуре квази-монокристалла является текстурирование. На этом основании для проверки наших предположений о наличии текстуры травления мы избрали случай анодного растворения текстурированного металла.

При проведении наших опытов необходимо было считаться и с тем, что структура поверхности поликристаллита будет определяться не только осью текстуры, но и реальной огранкой кристаллов, выходящих на поверхность [6]. К сожалению, проверенных данных о реальной огранке кристаллов различных металлов и металлических покрытий мы, видимо, не имеем, за немногими исключениями. К числу таких удачных исключений относится медь, которая как в компактных кусках, так и в электролитических покрытиях в основном состоит из октаэдров [7]. В соответствии с этим большинство наших опытов, результаты которых публикуются в настоящей статье, поставлены с медью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Анодное растворение меди

В качестве материала применялась прутковая медь. Последующая обработка образцов производилась различными способами, обеспечивающими, по литературным данным, наибольшее текстурирование поверхности. Подготовленный образец подвергался анодному растворению в электролитической ванне, содержащей фосфорную кислоту уд. веса 1,55. Ванна имела рабочий объем, равный 1 л. Катоды были изготовлены из свинца. Образец подвешивался между двумя катодами на расстоянии 3 см. Режимы растворения указаны далее при описании соответствующих опытов.

Определение блеска (зеркального отражения) изучаемых образцов производилось на приборе типа рефлексометра с фотоэлементом [8]. Блеск характеризовался условными относительными единицами. Точность измерения была вполне достаточной, так же как и воспроизводимость величин для образцов, полученных при определенном режиме.

Опыты с образцами в состоянии отжига

Отжиг образцов производился в атмосфере водорода или вакууме при 800°C в течение 4 час. Образцы для исследования, взятые в виде цилиндров длиной около 25 мм, изготавливались путем распила из медного прутка диаметром 10 мм. В целях текстурирования один конец образца ровно срубался зубилом. Полученный таким образом текстурированный торец обладал значительным блеском. Торцовая часть образца по месту распила сначала шлифовалась наждачной шкуркой различных номеров, а далее полировалась на фетровом круге с применением пасты «ГОИ» до блеска, равнозначного с блеском торца, текстурированного срубанием. Образец после обезжиривания и промывки подвергался анодному растворению в ванне указанного выше состава при следующем режиме: анодная плотность тока 100 А/дм^2 , температура ванны 25°C , напряжение 7 В. Через небольшие промежутки времени обработки образец извлекался из ванны, просушивался и поступал на измерение его блеска. Результаты представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, блеск поверхности нетекстурированного образца вначале быстро уменьшается (почти в четыре раза), а в дальнейшем, в пределах времени опыта (до 9 мин.), остается практически постоянным. Визуальное наблюдение указывает на значительное растравливание поверхности образца. Блеск текстурированной поверхности вначале быстро повышается, а в дальнейшем остается почти постоянным.

* При участии А. Г. Можановой и А. А. Кузнецова.

Если оба торца (и после распилки, и после срубания) обработать наждачной шкуркой 000 и подвергнуть анодному растворению ($D_A = 50 \text{ А/дм}^2$, напряжение 3,5 В), то результаты измерения блеска и его изменения во времени могут быть представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка, в этих условиях блеск нетекстурированного торца вначале увеличивается (более чем вдвое), а далее уменьшается и через 6 мин. достигает примерно своих прежних значений. Блеск текстурированной поверхности вначале быстро возрастает (более чем в три раза), а далее практически остается постоянным, в пределах времени опыта.

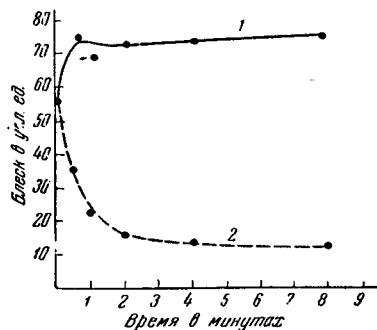


Рис. 1. 1 — сруб, 2 — шлиф

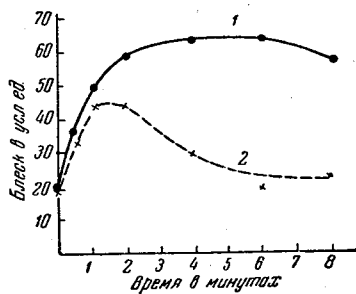


Рис. 2. 1 — сруб, 2 — шлиф

Опыты с образцами в состоянии поставки

Подготовка образцов производилась описанными выше приемами, за исключением отжига. Торцы после распила и срубания обрабатывались наждачной шкуркой 000 и подвергались анодному растворению при плотности тока 100 А/дм^2 и напряжении 7 В. Результаты измерения блеска и его изменения со временем обработки представлены на рис. 3.

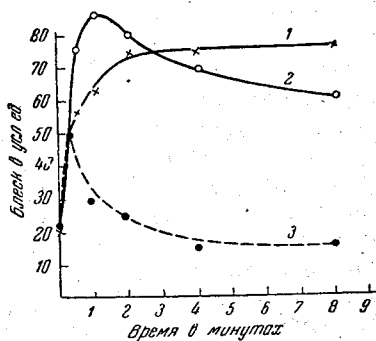


Рис. 3. 1 — продольная поверхность, 2 — сруб, 3 — шлиф

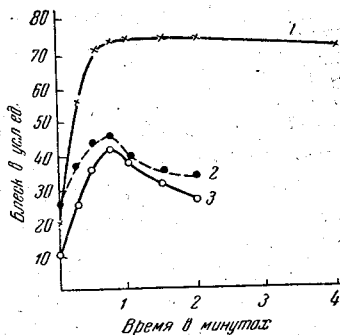


Рис. 4. 1 — глубокая вытяжка, 2 — отжиг и обработка шкуркой, 3 — отжиг

Как видно из рисунка, блеск поверхности нетекстурированного образца сначала быстро повышается (в два с лишним раза), а затем быстро уменьшается почти до исходного значения. Блеск поверхности текстурированного образца сначала резко возрастает (в четыре раза), а затем постепенно уменьшается, далеко не достигая исходных значений.

На рисунке приведены еще данные измерения блеска на продольной поверхности образца, предварительно срезанной на 3 мм и далее отшлифованной наждачной шкуркой 000. Блеск продольной поверхности также быстро возрастает в три с лишним раза, а далее остается постоянным в течение времени опыта.

Убедившись, что текстурирование срубанием торца оказывает очень большое влияние на условия анодного растворения металла и именно в ожидаемом нами направлении, мы поставили перед собой задачу осуществить текстурирование другими возможными методами.

В соответствии с литературными данными [9] нами были выбраны следующие методы текстурирования: глубокая вытяжка, резание абразивами, давление, кручение и электролитическое осаждение.

Опыты с образцами, полученными глубокой вытяжкой

В качестве образцов, текстурированных глубокой вытяжкой, нами были использованы гильзы капсюлей-детонаторов. Отжиг образцов производился в вакууме при 800°C в течение 4 час. Как текстурированные, так и отожженные образцы никакой предварительной обработке не подвергались.

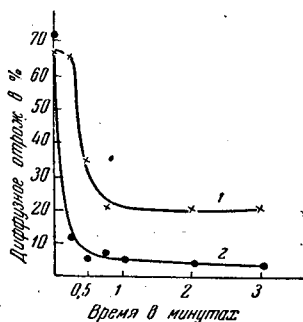


Рис. 5. 1 — отжиг, 2 — глубокая вытяжка

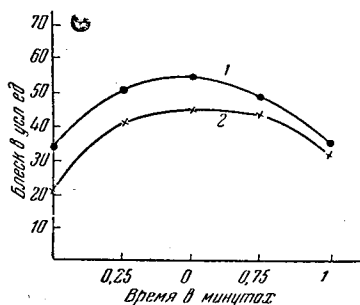


Рис. 6. 1 — обработано 40 раз, 2 — обработано 10 раз

Результаты измерения блеска и его изменения во времени представлены на рис. 4. Как показывают приведенные результаты, текстурирование глубокой вытяжкой сильно влияет на анодную растворимость металла. Блеск текстурированной поверхности возрастает в пять раз и далее остается без изменения в течение времени опыта, в то время как блеск отожженной поверхности вначале повышается, а затем быстро спадает почти до исходных значений. Предварительная обработка отожженной поверхности шкуркой 000 в одном направлении обеспечивает некоторое повышение блеска поверхности после анодной обработки, но с течением времени он также снижается почти до прежних значений.

Аналогичная картина может быть зафиксирована и при помощи измерения фотометром Пульфриха [10]. Результаты измерения диффузного отражения и его изменения во времени для образцов, обработанных в указанных выше условиях, представлены на рис. 5. Как показывают приведенные данные, величина диффузного отражения текстурированного образца вначале резко уменьшается и продолжает уменьшаться и далее, но значительно меньше. Величина диффузного отражения нетекстурированного образца снижается во времени и медленнее и значительно меньше, а в дальнейшем остается постоянной.

Опыты с образцами, полученными резанием

Образцы, текстурированные резанием абразивами, изготавливались из отожженной медной пластинки путем обработки наждачной шкуркой 000. Обработка шкуркой велась в одном направлении под определенным грузом переменное число раз. Результаты измерения блеска и его изменения во времени представлены на рис. 6.

Опыты с образцами, полученными давлением

Образцы, текстурированные давлением, изготавливались из прутковой меди диаметром 22 мм, предварительно подвергнутой отжигу. В торцовую часть образца вдавливался стальной шарик диаметром 10 мм; глубина лунки 5 мм. Перед анодным растворением поверхность образца обрабатывалась шкуркой 000. Текстурированная (лунка) и нетекстурированная часть поверхности после анодной обработки отчетливо различаются по качеству поверхности.

Опыты с образцами, полученными кручением

Образцы, текстурированные кручением, изготавливались из прутковой меди диаметром 10 мм. Пруток длиной в 150 мм из отожженного материала подвергался кручению до разрыва (17 оборотов). Вблизи места разрыва образец распиливался. Оба торца, текстурированный и нетекстурированный, обрабатывались шкуркой 000 и подвергались анодному растворению. Текстурированная поверхность получила отчетливый блеск, тогда как нетекстурированная поверхность становилась матовой.

Опыты с образцами, полученными электролитическим осаждением

Текстурированные электролитические медные осадки получались следующим методом. Пластина из прокатанной меди тщательно полировалась механически и далее на нее осаждался никелевый слой толщиной около 12 м. Никелевый осадок подвергался механической полировке до зеркального блеска и выдерживался далее в 5% растворе хромового ангидрида. На такую тщательно подготовленную поверхность осаждалась медь из кислых ванн, с различным содержанием свободной серной кислоты. Известно [11], что текстура получающихся осадков тем совершеннее, чем кислее раствор. При визуальном наблюдении таких образцов, подвергнутых анодному растворению, при обычном режиме их поверхность во всех случаях имела следы травления и не обладала эффектом блеска. Но при рассматривании той же поверхности в четырех (попарно перпендикулярных) направлениях она обнаруживала явление максимального блеска.

Анодное растворение латуни

В целях возможного расширения и уточнения полученных нами результатов были поставлены опыты анодного растворения текстурированной α -латуни. Образцы для исследования изготавливались из листовой латуни.

Очевидно, что полученный нами материал был уже в значительной мере текстурирован прокаткой его в листы. Отжиг материала производился при температуре около 750° С в вакууме в течение 4 час. Анодное растворение образцов производилось в ванне, содержащей фосфорную кислоту уд. веса 1,5. Плотность тока 50 А/дм², температура 25° С, напряжение 4,5 В.

Результаты измерения блеска и его изменений в процессе растворения представлены на рис. 7.

Приведенные результаты показывают, что блеск поверхности отожженной латуни в начале процесса несколько возрастает и далее остается постоянным в пределах времени опыта. Блеск исходной текстурированной поверхности почти в два раза выше, чем у исходной, отожженной поверхности. В первые же моменты процесса он резко возрастает в три с лишним раза и далее остается постоянным в пределах времени опыта.

Влияние текстурирования отожженной поверхности на ее блеск представлен на рис. 8. Текстурирование производилось тремя методами: проскабливанием поверхности шабером, обработкой ее наждачным кругом и обработкой наждачной шкуркой. Как показывают данные, приведенные

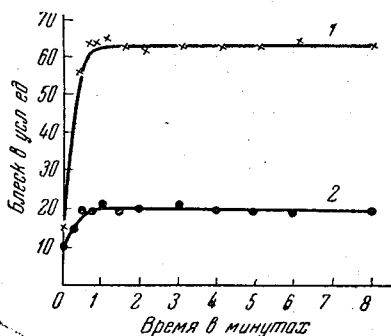


Рис. 7. 1 — прокатанный образец, 2 — отожженный

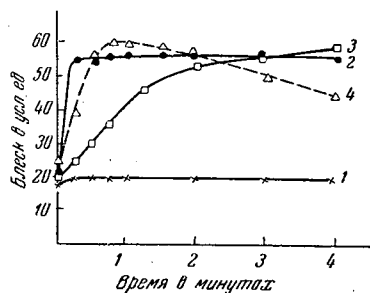


Рис. 8. Обработка: 1 — отжиг, 2 — шабер, 3 — наждачный круг, 4 — наждачная шкурка

на рисунке, проскабливание шабером приводит к значительному возрастанию блеска поверхности после анодного растворения, так же как и обработка ее наждачным кругом и наждачной шкуркой.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты, как нам кажется, полностью подтверждают справедливость высказанного нами представления о структуре поверхности металла обработанной анодно; на ней, действительно, обнаружилось текстуры анодного травления. Во всех случаях анодного растворения текстурированной поверхности нами обнаружено значительное, а в ряде случаев даже и исключительно большое повышение степени блеска этой поверхности. Как уже указано выше, причину этого следует видеть в отчетливой текстуре травления, степень совершенства которой должна повышаться и, как мы видим, повышается с увеличением степени совершенства обычной текстуры металла.

Как уже указано выше, при различных методах механической обработки металла (резание, холодная штамповка, прокатка, вытяжка и др.) получается материал с текстурой различной степени совершенства. Степень совершенства текстуры определяется характером и режимом процесса деформации; степень совершенства текстуры тем больше, чем больше деформация (направленная).

Как известно, деформация металла, вызываемая механической обработкой, происходит по следующей схеме: скольжение срезаемого металла идет по определенным плоскостям кристаллов (например, для меди по преимуществу по плоскости октаэдра); когда данная плоскость оказывается «изношенной», кристалл поворачивается в такое положение, при котором ее может заменить следующая плоскость. Так происходит до тех пор, пока все возможные положения не окажутся исчерпанными. Таким образом механическая обработка приводит к тому, что на поверхность «выходят» определенные грани кристаллов. Степень совершенства ориентировки кристаллов (текстура) и глубина ее находятся в зависимости от характера процесса деформации.

Обработка срубанием обеспечивает текстурирование поверхности по оси октаэдра с текстурой высокой степени совершенства [12]. Учитывая, что реальные кристаллы меди имеют форму октаэдра, мы должны принять, что поверхность срубленного торца будет заполнена гранями октаэдра.

т. е. будет обеспечено максимальное упорядочение структурных элементов поверхности, необходимое для четкого проявления текстуры анодного травления и связанного с ней повышения блеска поверхности. Результаты опытов, представленные на рис. 1, показывают значительное возрастание блеска поверхности срубленного торца; между тем блеск нетекстурированного или мало и неглубоко текстурированного торца, полученного распиливанием с последующей шлифовкой и полировкой, быстро уменьшается за счет растравливания разнообразных и хаотично расположенных структурных элементов поверхности.

Если торец, полученный распиливанием, дополнительно обработать шкуркой, в результате чего достигается известное текстурирование поверхности, то это не замедлит сейчас же сказаться на результатах анодного растворения, о чем убедительно свидетельствуют данные, приведенные на рис. 2 и 3. Обработка шкуркой вначале повышает блеск поверхности, не надолго, текстурирование шкуркой имеет относительно малую глубину и уже через 1—2 мин. текстурированный слой растворяется и начинается анодное травление хаотично расположенных структурных элементов.

Продольный срез медного прутка (в состоянии поставки) представляет текстуру протяжки с осью текстуры [13], параллельной оси протяжки. В этом случае на поверхность выходят грани октаэдра. При анодном растворении продольного среза мы не получаем слоев металла с какой-либо иной осью текстуры или с хаотичным расположением кристаллитов, и в этом случае блеск по достижении определенных значений остается постоянным. Однако текстура протяжки оказывается менее совершенной, чем текстура сруба, и поэтому блеск продольного среза после анодной обработки всегда ниже блеска срубленного торца, как это и следует из данных, приведенных на рис. 3.

Глубокая вытяжка также является радикальным средством текстурирования. В этом случае на поверхность, очевидно, также выходят грани октаэдра, и она обладает повышенной способностью к закономерному растворению. Кривые изменения блеска, представленные на рис. 4, показывают резкое увеличение коэффициента отражения в первую же минуту обработки. Поскольку глубина текстурированного слоя в данном случае весьма значительна и соизмерима с толщиной материала образца, то и блеск остается практически постоянным при анодной обработке в течение всего времени опыта. Отжиг уничтожает текстуру и снижает способность к закономерному растравливанию, а следовательно, и к образованию блестящей поверхности. Обработкой шкуркой можно восполнить утерянную текстуру, но только отчасти и в случае непродолжительного травления.

В свете вышеприведенного обсуждения становятся понятными и закономерными результаты анодного растворения образцов, подготовленных резанием абразивами, давлением и кручением. Особенно показательным является опыт с образцом, подготовленным кручением. В данном случае ось текстуры (111) параллельна продольному направлению кручения, и, следовательно, необходимый нам выход плоскостей октаэдра на поверхность будет иметь место только в торцевой части образца.

В случае электролитических медных осадков, полученных из кислых ванн, кристаллы медного осадка представляют собою октаэдры с осью текстуры (001), направленной перпендикулярно плоскости электрода; следовательно, кристаллы электролитического медного осадка выходят на поверхность катода телесными углами октаэдра. Поэтому после анодной обработки таких образцов их коэффициент отражения должен быть значительно ниже, чем коэффициент отражения механически текстурированных образцов, где поверхность заполнена плоскостями октаэдра. Результаты опытов, описанных выше, вполне подтверждают это положение. Однако кажущаяся растравленная при наблюдении в одном направлении поверхность аноднообработанного медного электролитического осадка,

при наблюдении под некоторыми углами должна обнаруживать явление максимального блеска. Это будут, очевидно, те четыре угла (в двух взаимно перпендикулярных направлениях), которые отвечают углам наклона плоскостей октаэдра. Это предположение также полностью оправдывается опытами, результаты которых изложены выше и которые являются, по нашему мнению, решающими для развиваемой теории.

Подводя итоги обсуждения описанного выше экспериментального материала, можно сформулировать одно общее заключение. Теперь совершенно очевидно, что подбор условий анодного растворения металла для получения какого-нибудь одного определенного результата, например максимально блестящей поверхности, зависит от большей или меньшей кристаллографической однородности этой поверхности. Чем более кристаллографически однородна поверхность, тем шире так называемый рабочий интервал условий, в котором получается желательный результат; и, наоборот, чем больше число разнообразных кристаллографических элементов выходит на поверхность, тем уже становится диапазон условий получения необходимого результата, так как условия поляризации на различных кристаллографических гранях и других элементах могут очень резко отличаться. Подобрав необходимый режим для некоторых из них, в отношении других мы окажемся в совершенно неподходящих условиях. Кристаллографически однородная поверхность менее чувствительна к изменениям режима, чем кристаллографически неоднородная.

Таким образом, мы можем сформулировать первое правило процесса электрокристаллизации металла: направление электродекристаллизационного процесса определяется степенью кристаллографической (физической) однородности поверхности, подвергнутой анодному растворению.

ВЫВОДЫ

1. Разработан прием экспериментального доказательства наличия текстуры травления на поверхности металла, подвергнутого анодному растворению.
2. Показана исключительная роль текстурирования металла в процессе его анодного растворения.
3. Сформулировано общее правило, определяющее направление процесса анодного растворения металла, как процесса его электродекристаллизации.

Академия Наук СССР

Казанский филиал

Химический институт им. акад. А. Е. Арбузова

Поступила

28. II. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Труды Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949, стр. 80.
2. Г. С. Воздвиженский, ДАН СССР, 59, 1587, 1948.
3. Г. С. Воздвиженский, Журн. техн. физ., 3, 1948.
4. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев, ДАН СССР, 65, 697, 1949.
5. Г. Тамман, Металловедение, 1935, стр. 118.
6. К. М. Горбунова. Изв. АН СССР, ОХН, 5—6, 1175, 1938.
7. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. I, 1937, стр. 30.
8. Г. Шмальц, Качество поверхности, 1941.
9. Р. Глокер. Рентгеновские лучи и испытание материалов, 1932, стр. 300.
10. Е. Шмид и В. Боас, Пластичность кристаллов, 1938, стр. 266.
11. В. И. Лайнер, Электролитическая полировка и травление металлов, 1947, стр. 48.
12. С. М. Кочергин, Журн. техн. физ., 16, 1325, 1946.
13. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. III, 1944, стр. 289.
14. Ч. Баррет, Структура металлов, 1948.