

3. Панов А. Н. Прогнозирование ресурса несущих конструкций транспортных средств // Известия вузов. Машиностроение №1, 2003 с.17-31.
4. Хазов Б. Ф., Дидусев Б. А. Справочник по расчету надежности машин на стадии проектирования. – М.: Машиностроение. 1986. – 224 с.
5. Надежность и эффективность в технике: Справочник: в 10 т. / Ред. совет: В. С. Авдудевский (пред.) и др. – М.: Машиностроение, 1986. Т.1.
6. Испытания и надежность технических систем / Переверзев Е. С., Даниев Ю. Ф. – Днепропетровск: НАН, НКА Украины; Институт технической механики, 1999. – 224 с.
7. ГОСТ 27.301 – 95 Надежность в технике. Расчет надежности. Основные положения

ФОРМЫ РОСТА ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДИ, И ОСОБЕННОСТИ ИХ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ

Викарчук А. А.¹⁾, Воленко А. П.¹⁾, Ясников И. С.^{1,2)}

¹⁾ *Тольяттинский Государственный Университет, Тольятти, Россия*

²⁾ *Исследовательский центр АО «АВТОВАЗ», Тольятти, Россия*

fti@tltu.ru

Частицы с пентагональной симметрией, запрещенной законами классической кристаллографии, интенсивно изучаются на протяжении последних десятилетий. Наиболее полное обобщение результатов исследований, проведенных за последние полвека по структуре и свойствам малых частиц с пентагональной симметрией, представлено в обзорах [1, 2]. Обширная библиография данных обзоров однозначно свидетельствует о повышенном интересе к исследованию этих уникальных физических объектов. Микрокристаллы с пентагональной симметрией в меди впервые были обнаружены в 1957 г. [3]. В настоящее время пятерная симметрия обнаружена практически у всех ГЦК-металлов при различных видах кристаллизации. Однако наибольших размеров такие кристаллы достигали лишь при электролитическом способе их получения [4, 5]. В частности, нам удалось получить пентагональные кристаллы размером до 200...300 нм [5]. В настоящее время имеется два существенно отличающихся подхода к объяснению механизма появления в электроосажденных ГЦК-металлах пентагональных кристаллов: в первом предполагается, что рост их начинается с двумерных зародышей, во втором – из трехмерных [6, 7]. Предложены также модели пентагональных кристаллов, полученных методом напыления, состоящие из неправильных декаэдров [8]. Все эти модели противоречат друг другу и не могут объяснить ряд новых экспериментальных фактов [4, 5], в частности, факта существования довольно крупных кристаллов с пятерной симметрией. При их создании совершенно не использовались дисклинационные представления. В работах [2,9,10] теоретически обосновывается эффективность использования дисклинационного подхода для анализа неоднородной упругой деформации в пентагональных малых частицах и при описании их структурно-чувствительных свойств. Однако, из энергетических соображений, т.е. независимо от механизма образования, следует, что пентагональные малые частицы (ПМЧ) устойчивы лишь до некоторого критического размера (~100 нм) [9, 10]. Показано также, что дисклинации являются неотъемлемым атрибутом пятерной симметрии в малых частицах [2, 9]. Наличие дискли-

наций в более крупных пентагональных кристаллах (иногда на три порядка больше критического), полученных электрохимическим осаждением, является дискуссионным.

Задачей настоящей работы было исследование происхождения и особенностей внутреннего строения сравнительно крупных пентагональных кристаллов, формирующихся при электрокристаллизации меди и имеющих разнообразную внешнюю форму, с целью обоснования или опровержения идеи о дисклинационной природе таких объектов.

Для получения пентагональных кристаллов и медных покрытий и пленок из них использовали обычный сернокислый электролит меднения, без добавок, приготовленный на бидистиллате из химически чистых компонентов и содержащий 250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 90 г/л H_2SO_4 . Осаждение меди проводили при температуре электролита от 20 до 50°C в гальваностатическом режиме при $i_k = 0,01 \dots 10 \text{ А/м}^2$, а также в режиме реверсии тока (плотность тока в катодных импульсах $i_k = 1 \dots 3 \text{ А/м}^2$, в анодных $i_a = 0,4 \dots 1 \text{ А/м}^2$). В качестве подложки использовали полированную нержавеющую сталь с предварительно нанесенным на нее тонким покрытием толщиной около 10 мкм из: 1) электролитической поликристаллической меди с четко выраженной аксиальной текстурой <110>, либо 2) ионно-плазменного нитрида титана. Предполагалось, что на подложке первого типа будет реализован слоистый механизм роста из двумерных зародышей, в то время как вторая, индифферентная подложка должна способствовать образованию трехмерных кластеров. С этой же целью электроосаждение меди проводилось на грань (110) монокристалла меди и платиновую подложку.

Для исследования структуры и морфологии поверхности полученных кристаллов и покрытий из них использовали просвечивающую (ПРЭМ-200, УМВ 100 К), сканирующую (JSM-6500FE, Hitachi S-3500H) электронную микроскопию, электронографию (ЭР-100) и металлографию (оптические микроскопы МИМ-7, AxioTech). Шлифы из покрытия изготавливали в поперечном направлении, со стороны электролита и со стороны подложки.

Варьируя условия электроосаждения и тип подложки, нам удалось получить пентагональные кристаллы меди с поперечными размерами от 1 до 300 мкм и разным габитусом. При этом среди полученных объектов было выделено, по крайней мере, восемь видов пентагональных кристаллов, различающихся между собой внешней формой, размерами и внутренним строением, причем каждый из видов образуется в довольно узком диапазоне плотностей тока и на подложках определенного типа. Большая часть сравнительно крупных пентагональных кристаллов получена нами методом электроосаждения впервые.

Наблюдаемые пентагональные кристаллы по форме их роста и размерам (d – тангенциальное, l – нормальное направление к подложке) можно охарактеризовать следующим образом:

- конусообразные кристаллы ($l/d \cong 2-5$) (рис. 1, а), развившиеся из двумерных зародышей, которые образовались на атомных плоскостях (110) меди;
- кристаллы дискообразной формы ($l/d \cong 0,2-0,5$), сформировавшиеся на индифферентной подложке предположительно из трехмерных декаэдрических кластеров, имеющие одну ось симметрии 5-го порядка (рис. 1, б);
- кристаллы, образовавшиеся из трехмерных декаэдрических зародышей – кластеров ($l/d \cong 1$), имеющие шесть осей симметрии 5-го порядка в виде бакеболов (рис. 1, в) или звездчатых многогранников (рис. 1, г);
- нитевидные кристаллы в виде пятигранных призм или «усов» ($l/d \cong 20-100$), часто образующихся на дефектах подложки (рис. 1, д);

- кристаллы в виде пентагональных трубок ($l/d \cong 20-100$) (рис. 1, е), пентагональных «шайб» и «гаск» ($l/d \cong 1$) с полостью внутри;
- пятилепестковые конфигурации ($l/d \cong 1$) (рис. 1, ж), соорганизованные вокруг пентагональной призмы, предположительно образовавшиеся с декаэдрических частиц;
- кристаллы – «ежи» ($l/d \cong 1$), сформировавшиеся предположительно из икосаэдрических зародышей – кластеров (рис. 1, з) (многолепестковые конфигурации);
- дендриты с пятерной симметрией ($l/d \cong 0,2-0,5$) (рис. 1, и).

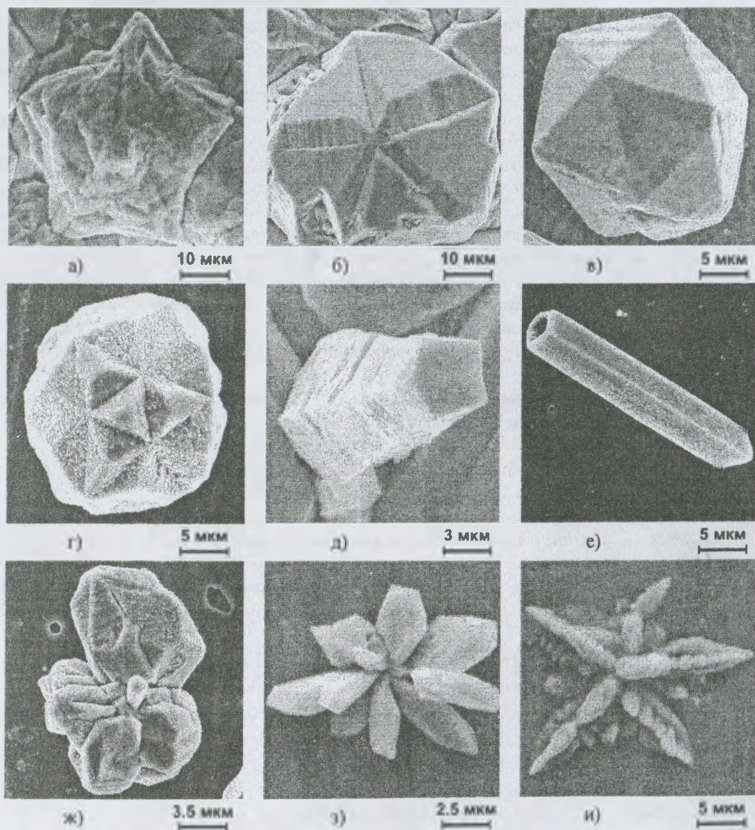


Рис. 1. Многообразие форм роста пентагональных кристаллов

Мы предполагаем, что все эти кристаллы сформировались с одного центра кристаллизации, имеют одну или шесть осей симметрии пятого порядка. Для них характерно наличие двойниковых субграниц раздела и некой генетической причины, способствующей самоорганизации кристалла в процессе роста. Рассмотрим подробнее особенности строения пентагональных кристаллов каждого типа.

Кристаллы конусообразной формы, имеющие пятерную симметрию, вырастают из двумерных зародышей, образовавшихся на атомной плоскости (110) монокристалла меди или на некотором расстоянии от индифферентной подложки, когда сформирован медный слой с текстурой $\langle 110 \rangle$. Они вытянуты вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Электронограммы свидетельствуют о том, что границы раздела секторов в таком кристалле двойниковые, причем четыре из них перпендикулярны к плоскости (110), а одна наклонена к ней под углом $35^\circ 16'$. Модель образования таких кристаллов детально описана в работах [4, 11], суть которой сводится к следующему: на подложке с текстурой $\langle 110 \rangle$ возможно образование из двумерных зародышей микрокристалла, содержащего оборванную и наклоненную к подложке двойниковую границу типа $\langle 110 \rangle \langle 111 \rangle$, имеющую ростовое происхождение, эквивалентную по своему упругому полю напряжений частичной дисклинации мощностью $\omega = 70,5^\circ$. В процессе роста кристалла создаются энергетические и кинетические предпосылки для двойникования по двум плоскостям {111}, перпендикулярным к плоскости (110), при этом часть упругой энергии релаксирует. Двойникование приводит к персориентации недеформированной части кристалла, что создает условие для дальнейшего двойникования еще по двум плоскостям {111}. При этом кристалл разбивается на пять секторов, разделенных между собой двойниковыми границами, сходящимися на 7-градусной частичной дисклинации. Одна из границ имеет ростовое происхождение, она наклонена к плоскости подложки, а четыре другие границы раздела образуются деформационным путем в процессе последующего роста кристалла. Они перпендикулярны к подложке. Реализуется энергетически оправданная [12] схема преобразования 70-градусной частичной дисклинации в 7-градусную с образующимися на ней пятью двойниковыми границами ($E_{70} \rightarrow E_7 + 5\gamma_{111}$).

Убедительным экспериментальным доказательством дисклинационного происхождения пентагонального кристалла при его росте в процессе электрокристаллизации является обнаруженное нами явление расщепления узла, где сходятся пять двойниковых границ (рис. 2, а), и появление при травлении кристаллов на периферии оборванной двойниковой границы пентагональной ямки (рис. 2, б). Первый факт легко объяснить как энергетически выгодное расщепление 7-градусной частичной дисклинации ($\omega = 7^\circ 20'$) на две ($\omega^2 > \omega_1^2 + \omega_2^2$) с излучением по одной из границ раздела {111} $\langle 110 \rangle$ дислокаций (рис. 2 а). Появление пентагональной ямки травления в кристалле также легко связать с наличием там высокоэнергетического дефекта – частичной дисклинации (рис. 2, б, в).

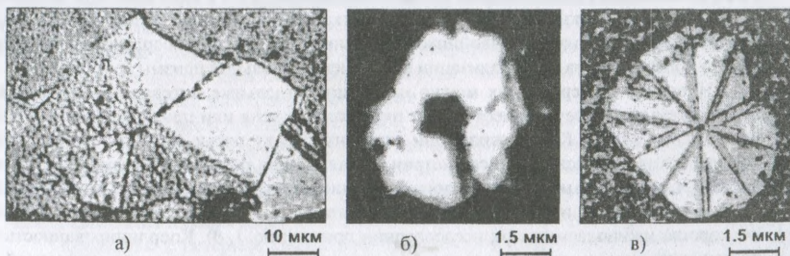


Рис. 2. Металлография пентагональных кристаллов

Пентагональные кристаллы меди могут формироваться также и из трехмерных кластеров на бесструктурных, индифферентных подложках в условиях, близких к термодинамическому равновесию (низкое перенапряжение). Электронно-микроскопические исследования показывают [5], что рост кристаллов на таких подложках всегда начинается из сферических или полусферических островков роста, хорошо наблюдаемых на микрофотографиях при размерах более 100 нм. При достижении некоторого критического размера (0,5...1,5 мкм) островки роста приобретают огранку и превращаются в микрокристаллы с разнообразной внешней формой (габитусом), имеющие как кристаллическое, так и некристаллическое строение. В процессе роста до размеров порядка 5 мкм преимущественное развитие получают лишь кристаллы, имеющие икосаэдрическую, декаэдрическую или форму звездообразных многогранников, содержащие внутри двойниковые границы раздела (рис. 2, в). В итоге из сферических островков роста, затем из разнообразных микрокристаллов вырастают два типа пентагональных кристаллов: с одной и шестью осями симметрии 5-го порядка (рис. 1, б, в, г).

Рассмотрим подробнее возможный механизм образования пентагональных кристаллов с одной осью симметрии пятого порядка [5]. Мы предполагаем, что при низких перенапряжениях на индифферентной подложке вначале образуется трёхмерный кластер, имеющий декаэдрическое расположение атомов. Возможно, этому способствует адсорбция примеси. В настоящее время доказано [2], что малые декаэдрические или икосаэдрические частицы более устойчивы, чем обычные кристаллические зародыши, причём при малых размерах энергетически выгодной для них является сферическая форма. Таким образом, в нашем случае из трёхмерных декаэдрических кластеров формируются островки роста сферической формы. На следующем этапе роста в островке происходит перегруппировка атомов из некристаллической декаэдрической структуры в кристаллическую с образованием дефекта кристаллического строения в виде дисклинации мощностью $\pi/3$ [5]. Этому способствуют: сравнительно малая энергия дисклинации в кристаллах размером менее 0.1 мкм, высокое внутреннее давление за счёт поверхностного натяжения и малого радиуса частицы, а также уменьшение поверхностной энергии за счёт появления у островка огранки.

При увеличении размеров кристаллов до 1–3 мкм, упругая энергия, связанная с дефектом, релаксирует, путём образования двойниковых границ. Дисклинация мощностью $\omega = \pi/3$ преобразуется в процессе роста кристалла в пентагональный кристалл, содержащий частичную дисклинацию в $7^\circ 20'$ и пять обрывающихся на ней двойниковых границ, причём ни одна из которых особо не выделена, по схеме $E_{60} \rightarrow E_7 + 5\gamma_{111}$ [12].

При увеличении перенапряжения на катоде уже при малых размерах растущих пентагональных кристаллов (около 1 мкм) наблюдаются отклонения от декаэдрической формы: преимущественный рост получают участки, растущие вдоль двойниковых границ и осей пятого порядка. Таким путем из микрокристалла в виде декаэдра, имеющего размер порядка 1 мкм, вырастает пятилепестковое образование размером 10–15 мкм. Каждый лепесток содержит двойниковую границу, но все они соорганизованы вокруг одного общего центра кристаллизации в виде пентагональной призмы (рис. 1, ж).

Иногда в экспериментах можно наблюдать отдельные нитевидные пентагональные кристаллы, встречающиеся в виде пятигранных усов или призм, вытянутых вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Как правило, они огранены сверху пятью октаэдрическими плоскостями, сходящимися на оси симметрии. Их длина при поперечном размере 1...10 мкм достигает десятков мкм, а рост происходит дискретным последовательным присоединением к кристаллу пентагональных слоев («террас»), растущих параллельно подложке, хорошо наблюдаемых при исследовании призм (рис. 1, д). Координированность нарастания «террас» и сохранение направления роста говорят о наличии внутренней со-

гласованности в отложении слоев, их структурной связи, о наличии генетической причины такого роста. Вероятно, такой причиной также является частичная дисклинация мощностью $\omega = 7^{\circ}20'$ и пять обрывающихся на ней двойниковых границ.

Исходя из дисклинационных представлений, в работе [13] предсказана возможность образования в нитевидных пентагональных кристаллах полостей («нор»). Нами впервые были обнаружены медные пентагональные трубки, сформировавшиеся при электроосаждении (рис. 1, е), и их разновидности – пентагональные «шайбы», «гайки», содерящие внутри полость.

Еще более энергетически оправданным [2, 9] является образование при электрокристаллизации на индифферентной подложке трехмерных зародышей в виде икосаэдрических кластеров. Вероятно, именно из них формируются в дальнейшем пентагональные кристаллы с шестью осями симметрии пятого порядка в виде бакеболов (рис. 1, в), звездчатых многогранников (рис. 1, з), а при более высоких перенапряжениях – в виде «ежей» (рис. 1, э). Поперечный шлиф такого кристалла-агрегата показывает наличие 7 – 10 двойниковых границ, сходящихся в одном узле (рис. 2, в). При травлении шлифа в центре кристалла появляется пентагональная ямка, свидетельствующая о наличии там дисклинации. Из пяти- или многолепестковых конфигураций кристаллов при дальнейшем росте могут формироваться дендриты (рис. 1, и).

Согласно [9], в растущих икосаэдрических частицах для сохранения сплошного материала и устранения дефицита угла (~1,54 стеррад) необходимо введение шести частичных дисклинаций, или так называемой дисклинации Маркса – Иоффе мощностью $k = 0,12$ [14]. Шесть осей симметрии пятого порядка, соответственно 12 выходов дислокаций на поверхность пентагонального кристалла (рис. 1, в, з), являются активными участками роста. Поскольку кристалл находится на подложке, то на практике, особенно при повышенных перенапряжениях, реализуются не все направления роста, и мы наблюдаем «ежи», состоящие из 7-10 радиальных фрагментов, соорганизованных вокруг одного центра (рис. 1, э). Каждый фрагмент содержит двойниковую границу и вытянут вдоль направления дублирования, которое в ГЦК-металлах является и направлением преимущественного роста.

Сохранение первоначальной пентагональной симметрии, характерной для малых частиц, при образовании и росте макрокристаллов объясняется тем, что упругая энергия, связанная с дисклинацией, релаксирует посредством образования двойниковых границ и других дефектов. В работах [9, 14] показано, что упругие поля напряжений могут релаксировать несколькими способами: расщеплением узла, где сходятся двойниковые границы, с излучением дислокаций; образованием объемного дефекта клиновидной формы, состоящего из тонких двойниковых прослоек; образованием открытого сектора вместо двойниковой границы; образованием новой фазы внутри микрокристалла с изначально пентагональной симметрией и т. п. Нами экспериментально подтверждены эти пути релаксации и обнаружены ряд других способов, благодаря которым пентагональная симметрия сохраняется в кристаллах размером в сотни мкм [5].

Пентагональная симметрия, особенности строения и экспериментально обнаруженные каналы релаксации упругой энергии, теоретически обоснованные в работе [14], однозначно говорят о дисклинационной природе пентагональных кристаллов, формирующихся в процессе электрокристаллизации.

Дальнейшее исследование кристаллов, имеющих пентагональные оси симметрии, запрещенные законами классической кристаллографии, позволит решить ряд вопросов теории прочности и пластичности, в частности, изучить влияние одиночных дисклинаций на свойства твердых тел, проверить теоретические модели, разобраться с механизмом образования и роста таких кристаллов, получить покрытия из них.

Кристаллы с пятерной симметрией обладают специфическими свойствами: в них нарушен дальний порядок; они содержат дисклинации; у них высокая концентрация

двойниковых границ раздела; запрещено трансляционное скольжение дислокаций; четко выражена текстура и, соответственно, анизотропия свойств. Ожидается, что покрытия, пленки и фольги из таких кристаллов в силу специфических особенностей их строения будут обладать необычными свойствами, поэтому изучение пентагональных кристаллов и квазикристаллических структур сейчас весьма актуально и представляет не только чисто научный, но и практический интерес, поскольку открывает пути создания материалов с новыми свойствами.

Список литературы

1. Hofmeister H. Forty years study of fivefold twinned structures in small particles and thin films // *Cryst. Res. Technol.* – 1998. – V. 33. № 1. – P. 3 – 25.
2. Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprelov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban J. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // *Cryst. Res. Technol.* – 1999. – V. 34. № 9. – P. 1091 – 1119.
3. Segal J. // *J. Metals.* – 1957. – V.9. – P. 50.
4. Викарчук А. А., Крылов А. Ю. Поведение электроосаждённых ГЦК-металлов, содержащих дефекты дисклинационного типа, в силовых полях. Пентагональные кристаллы и механизм их образования при электрокристаллизации // *Труды XXXVI международной конференции «Актуальные проблемы прочности»* (г. Витебск). 2000. Т.2. С. 458 – 471.
5. Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С. Кластерно-дисклинационный механизм формирования кристаллов в электролитических покрытиях // *Техника машиностроения* – 2003. – № 3 (43). – С. 29 – 33.
6. Н.А. Пангаров. Рост кристаллов, 10, 71 (1974).
7. M. Froment, C. Mourin. *J. Microscope*, 7, 39 (1968)
8. S. Ino, S. Ogawa. *J. Phys. Soc. Jap.*, **22**, 1365 (1967)
9. В.Г. Грязнов, А.М. Капрелов, А.Е. Дисклинации и ротационная деформация твердых тел. Изд-во ФТИ, Л. (1986) С.47-83.
10. В.А. Лихачев, А.Е. Волков, В.Е. Шудегов. Контигуальная теория дефектов. Изд-во Ленингр. Университета, Л. (1986). 232 с.
11. А.А. Викарчук. *Техника машиностроения*, 1, 42 (2002).
12. R. Wit. *J. Phys. C.: Solid State Phys*, **5**, 529 (1972).
13. A.E. Romanov, LA. Polonsky, V.G. Gryaznov, S.A. Nepijko, T. Junghaus, N.I. Vitrykhovski. *J. Cryst. Growth*, **129**, 3, 691 (1993).
14. V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, I.A. Polonskii. Disclinations in heterogeneous small particles // *Phys. stat. sol. (b)*, **167**, 2, 441 (1991).