

ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ГЦК – МЕТАЛЛОВ С РАЗВИТОЙ СУБСТРУКТУРОЙ В ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЯХ

А. А. Викарчук, В. А. Сарафанова

*Тольяттинский политехнический институт,
Тольятти, ул. Белорусская 48,
vik@avtograd.ru*

В работе исследовались электроосажденные Ag, Cu и Ni. Показано, что структура, формирующаяся при электрокристаллизации имеет сложное иерархическое строение: зерна состоят из субзерен, блоков, двойниковых прослоек, полос разориентации и фрагментов. Эти объемные структурные элементы отличаются по форме, размеру, но в большей степени по типу, строению и природе границ их разъединяющих. Наиболее распространены и важны дислокационные субграницы. Все они неравновесны и в температурных полях распадаются. Показано, что именно они ответственны за температурную стабильность материала.

Метод электроосаждения весьма перспективен, он позволяет получать поли- и монокристаллы, сплавы, аморфные металлы и композиционные материалы в виде пленок, фольг и покрытий. Главными достоинствами способа являются простота нанесения покрытий, низкая себестоимость и неограниченные возможности варьирования свойств осажденных покрытий.

Однако широкое внедрение электроосажденных материалов в машиностроение и электронную промышленность сдерживается их ненадежностью при эксплуатации, особенно в условиях воздействия температурных полей. Так, например, самое ценное свойство дисперсно-упрочненных материалов – их способность сохранять прочность при высоких температурах, в аналогичных композиционных электролитических покрытиях (КЭП) не реализовано (рис. 1), хотя введение в матрицу дисперсных частиц второй фазы (кр. 1, 3, 11), примесей (кр. 10) значительно увеличивает термическую стабильность покрытий. Весьма высокой термической стабильностью обладают осадки никеля, полученного при температуре ванны 20°C, и содержащие двойники ростового происхождения (рис. 2 а). Причем их стабилизирующее влияние сильнее проявляется при более высоких температурах (рис. 1, кр. 4). Наименьшей термической стабильностью обладали осадки меди и никеля (рис. 1 кр. 5, 6, 7, 9), имеющие значительную концентрацию блочных и субзеренных дислокационных границ (рис. 2 б, в). Резкое повышение фона ВТ меди (рис. 1, кр. 9) в предрекристаллизационный период в диапазоне 400...530°C связано с распадом субзеренных дислокационных границ ростового происхождения и увеличением плотности дислокаций в объеме субзерен (рис. 3 а, б).

Отжиг никеля при температурах 250...350°C приводит к уменьшению микротвердости, разрывной прочности (рис. 1), меняет вид кривой нагружения и характер зависимости интенсивности АЭ от деформации. Исследования показали, что уже при этих температурах в нем происходит распад неустойчивых субзеренных дислокационных

границ по механизму коалесценции соседних субзерен с исчезновением разделяющих их субграниц и начинается с субграниц, имеющих сравнительно небольшие углы ориентировки (до 1°). Нагрев никеля до 300°C еще не вызывает рекристаллизацию, но приводит к росту фона ВТ (рис. 1, кр. 7) и увеличению плотности подвижных дислокаций в объеме зерен (рис. 3 в).

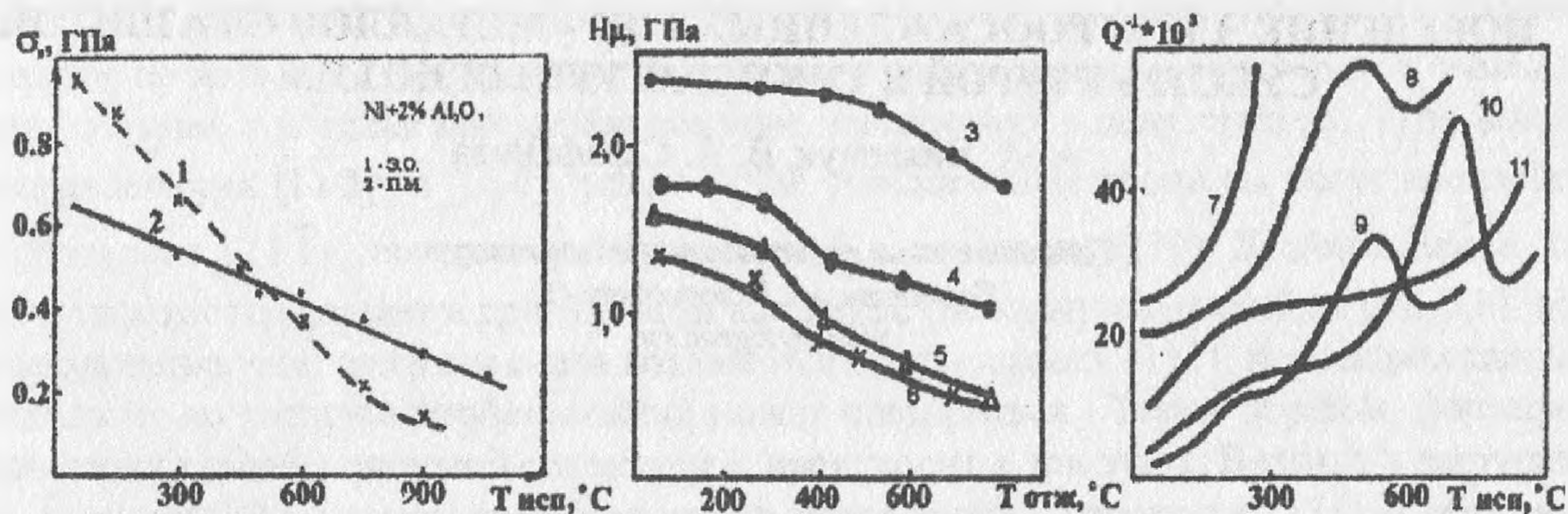


Рис. 1 Влияние температуры на разрывную прочность (σ_t), микротвёрдость (H_μ) и внутреннее трение (Q^{-1}) электроосаждённых материалов.

(1-3) – $\text{Ni}+2\%\text{Al}_2\text{O}_3$; (4-8) – Ni ; 8 – Ni (отжиг 900°C); 9 – $\text{Cu}(99.99)$; 10 – $\text{Cu}(99.90)$; 11 – $\text{Cu}+10\%$ графита; субструктура: (1-3;10) – мелкозернистая; 4 – двойниковая; (5;7;9) – субзеренная; (2,6,8,11) – без субструктуры.

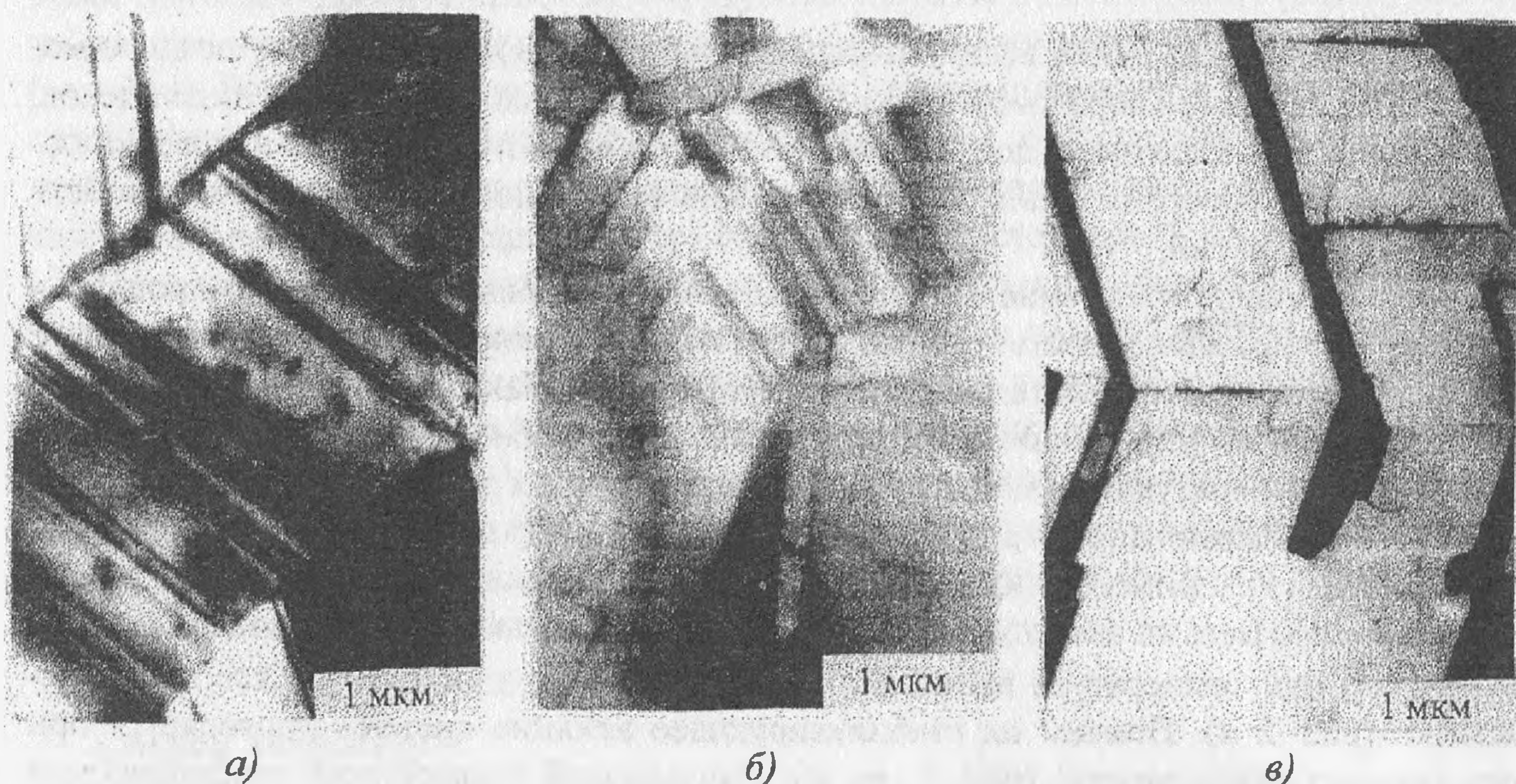
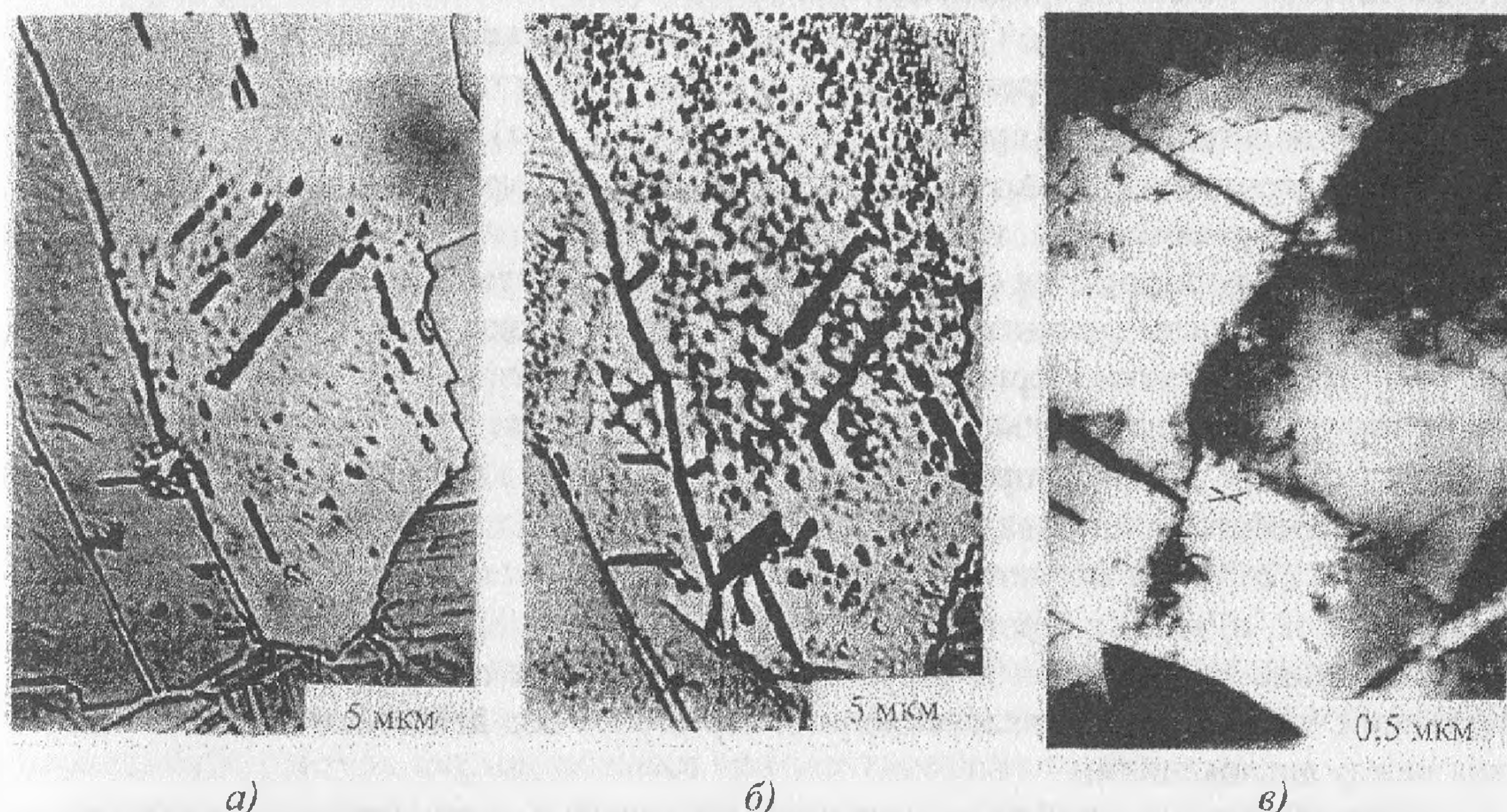


Рис. 2 Дефекты структуры, характерные для электроосаждённых никеля (а) и меди (б, в): а – двойниковые, б – блочные и в – субзеренные границы, имеющие ростовое происхождение.

Таким образом, можно утверждать, что за стабильность структуры и свойств электроосаждённых ГЦК – металлов, имеющих развитую субзеренную структуру, в первую очередь ответственны дислокационные субграницы, формирующиеся при электрокристаллизации (рис. 2-4).



а) б) в)
Рис. 3 Распад субзеренных дислокационных границ в температурных полях.
а, б – медь, в – никель; скорость нагрева 6 К/с до температур: а – 350 °С,
б – 450 °С, в – 250 °С.

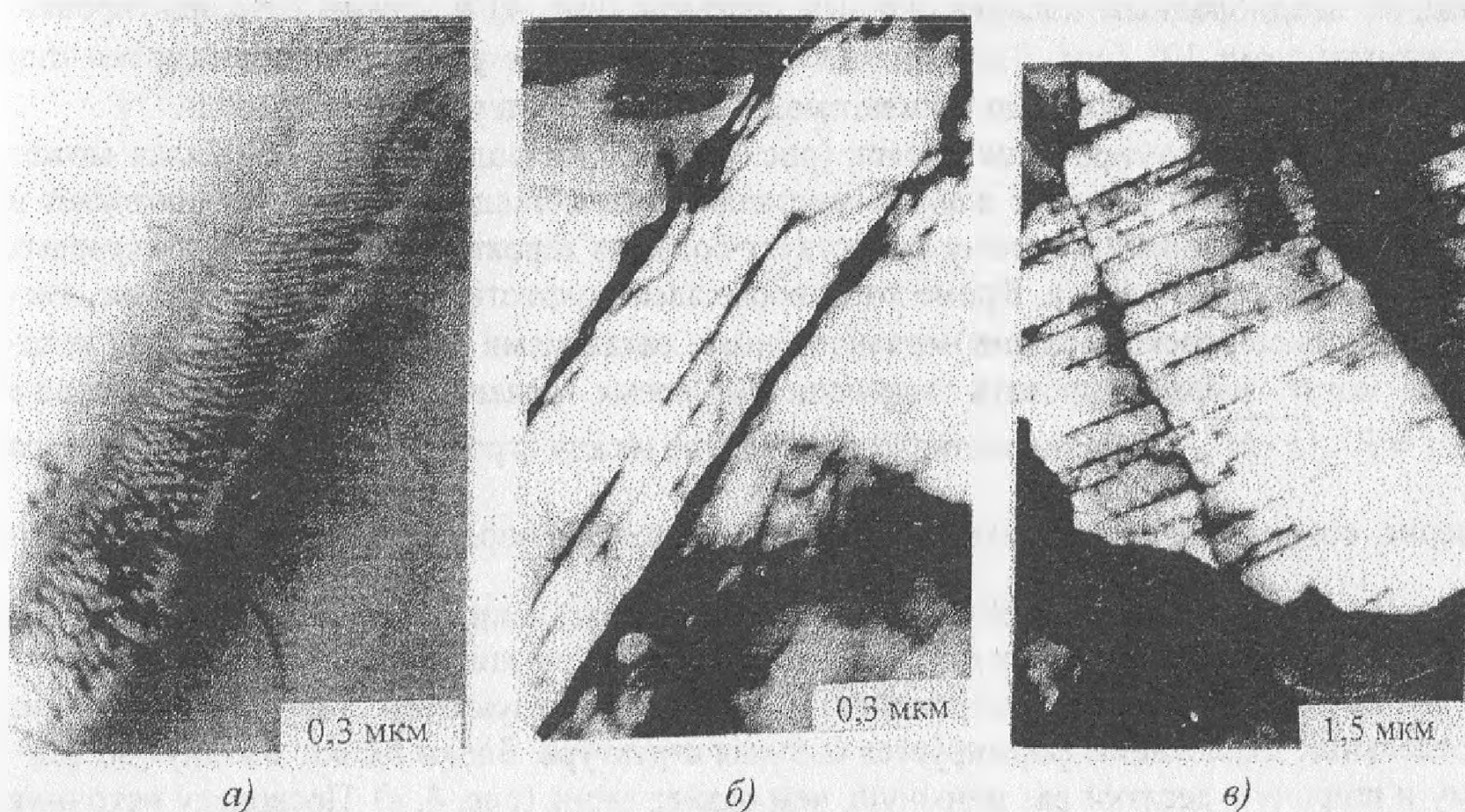


Рис. 4 Неравновесные субграницы, сформировавшиеся при электрокристаллизации меди. а – сетки, б – многослойные границы, в – стенки и дипольные конфигурации из них.

Образование субструктуры и ее эволюция в процессе электрокристаллизации и старения покрытий протекает в несколько этапов. На первом этапе построения кристаллической решетки, т.е. при возникновении, росте и слиянии зародышей кристаллизации, образуются такие дефекты, как: неравновесные вакансии и их комплексы, отдельные дислокации, их диполи и петли, дефекты упаковки и микродвойники. На втором этапе, когда начинается рост и слияние кристаллов, плотность дислокаций и концентрация

неравновесных вакансий продолжают расти. Причинами этого являются слоистый рост кристалла, слияние островков роста, наличие примесей и некогерентное зародышеобразование. Из дислокаций, образовавшихся при электрокристаллизации, формируются по механизму полигонизации (при $\Delta\rho^+ \neq \Delta\rho^-$) сетки (рис. 4, а) и стенки (рис. 2, в), а по механизму поляризации (при $\Delta\rho^+ \approx \Delta\rho^-$) дипольные конфигурации из границ (рис. 4, в), в том числе оборванные. На третьем этапе из перечисленных выше дислокационных конфигураций формируются границы раздела субструктурных элементов, зерно разбивается на объемные элементы структуры: субзерна, блоки, двойниковые прослойки, полосы переориентации и фрагменты (рис. 2-4). Эти структурные элементы отличаются по размеру, форме, но в большей степени по типу, строению и природе границ, их разделяющих. Углы разориентировки границ блоков (рис. 4, в) не превышают 1° , субзерен (рис. 3, в) меняются в интервале от $0,5$ до 10° . Для границ полос разориентации и фрагментов (рис. 2, б) они меняются от нескольких до десятков градусов, а границы двойников (рис. 2, а) имеют строгую кристаллографическую ориентацию и углы - $70^\circ 32'$. Формирование этих элементов структуры происходит не под действием внешних напряжений, а в результате дислокационных перестроек под действием сил взаимодействия между дислокациями.

Таким образом, из границ раздела наиболее важны и распространены в электроосажденных металлах дислокационные субграницы, имеющие ростовое происхождение.

На электронно-микроскопических снимках они наблюдаются в виде дислокационных сеток и стенок, дипольных конфигураций и оборванных границ (рис. 2-4). Как правило, это границы с неравномерным или многослойным распределением в них дислокаций, неоднородным дислокационным составом (рис. 4) и углами разориентировки, достигающими 10° (рис. 3, в), причем по азимутальным углам разориентировки они распределены не равномерно и имеют максимум в области углов от 1° до 2° .

Механизм формирования блоков (рис. 4, в) в электролитических металлах может быть следующим. Процесс электрокристаллизации металла на подложке протекает в идентичных условиях, поэтому существует большая вероятность образования краевых дислокаций одного знака. Кроме того, после электрокристаллизации в материале имеется высокое перенасыщение неравновесными вакансиями ΔC_v . Расстояние l , на которое могут диффундировать вакансии за время релаксации, будет не больше

$$l = R \cdot \sqrt{\alpha \cdot \Delta C_v}. \text{ В поликристаллах расстояние между строками } 2R \text{ не больше размера}$$

зерна, возможные избыточные концентрации вакансий порядка $\Delta C_v < 10^{-4}$, $\alpha \approx \frac{1}{\pi^2}$, по-

этому $l < 10^{-2} \cdot R$, это означает, что неравновесные вакансии ростового происхождения могут вызывать перестройку дислокационной структуры лишь в локальных объемах.

Поэтому в процессе электрокристаллизации и последующего старения металлов из отдельных дислокаций формируется блочная структура. Блоки имеют вытянутую форму и ширину в десятки раз меньшую, чем размер зерна (рис. 4, в). Поскольку источник вакансий действует не постоянно, а температуры, при которых происходит формирование границ блоков, достаточно низкие, то сами границы блоков, как и границы субзерен (рис. 1, в), оказываются весьма несовершенными. Поле от таких границ имеет дальнедействующий характер $\sigma_{\text{ге}} \sim X^{-3/2}$ (рис. 4, а). При старении, низкотемпературном отжиге блочные неравновесные границы распадаются, формируется субзеренная структура (рис. 2, в, 3, в). Особенно интенсивно распадаются неравновесные дислокационные субграницы, имеющие ростовое происхождение, в условиях одновременного воздействия температурных и силовых полей (рис. 1, 3). При этом в первую очередь распадаются оборванные, слабаразориентированные ($\theta < 1^\circ$) и конечные субграницы (рис. 3, 4). Выход дислокации из субграниц в виде сеток (рис. 4, а) сопровождается появлением на них порогов (рис. 3, в), а дальнейшее скольжение винтовых дислокаций с порогами

порождает высокую концентрацию неравновесных вакансий ($\sim 10^{-5}$). Поэтому резкое падение прочности электроосажденных композиционных материалов (рис. 1, а) при повышении температуры можно объяснить так: дисперсные частицы второй фазы в нагруженном материале являются мощным концентратором внутренних напряжений, о чем свидетельствует наличие на электронно-микроскопических снимках экстинционных контуров вблизи частиц. С другой стороны, сам процесс электрокристаллизации, чаще всего протекающий по слоевому механизму, является главной причиной появления на границе раздела слоев дислокационных неравновесных субграниц. В температурных и силовых полях дислокационные субграницы распадаются, а это приводит к пересыщению материала неравновесными вакансиями, которые диффундируют к концентраторам напряжений. Объем материала вблизи частицы второй фазы аккумулирует вакансии, частица теряет связь с матрицей и выкрашивается. В частности, в композитах типа Ni – SiC, используемых в качестве износостойких покрытий выкрошившаяся частица работает как абразив, что способствует интенсивному разрушению покрытия. Поэтому электроосажденные материалы в условиях воздействия температурных и механических нагрузок являются крайне ненадежными и причиной этого является дислокационная субструктура, формирующаяся при электрокристаллизации.

Проведенные исследования позволяют предложить пути повышения надежности и термической стабильности электроосажденных материалов. Это:

- получение покрытий с зернами, не имеющими дислокационной субструктуры;
- получение покрытий с двойниковой субструктурой;
- закрепление субграниц примесями или частицами второй фазы;
- проведение термообработки, устраняющей неравновесные вакансии и нестабильные границы ростового происхождения;
- проведение полигонизационного отжига.