Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. П. Воленко, Влияние условий электролиза на формы роста кристаллов на начальном этапе электрокристаллизации меди, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 27, 114–118

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu286>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.82.47.9

26 апреля 2023 г., 15:26:48

Мы полагаем, что пентагональная симметрия кристаллов однозначно говорит о дисклинационном механизме их формирования [1]. То, что такие кристаллы могут вырасти до размеров в сотни мкм, можно объяснить [7] релаксацией упругого поля дисклинации различными способами (рис.2).

При увеличении размеров отдельных пентагональных кристаллов появляются следующие основные каналы релаксации внутренних полей упругих напряжений: расщепление узла, где сходятся двойниковые границы, с излучением дислокаций (рис.2, а), образование объемного дефекта клиновидной формы, состоящего из тонких двойниковых прослоек (рис.2, б); образование открытого сектора вместо двойниковой границы (рис.2, в); образование новой фазы внутри микрокристалла с изначально пентагональной симметрией (рис.2, г); образование двойниковых прослоек, дефектов упаковки и дислокаций и т.д.

Обнаруженные в экспериментах пути релаксации внутренних полей упругих напряжений, особенно факт расщепления узла, где сходятся двойниковые границы, на два (рис.2, а), также указывают на дисклинационное происхождение пентагональных кристаллов. Многообразие возможных путей релаксации упругой энергии, связанной с дисклинацией, позволяет кристаллу вырасти до достаточно больших размеров, сохраняя пятерную симметрию.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. А.А. Викарчук, А.П. Воленко, И.С. Ясников // Техника машиностроения. 2003. №3. С.29-33.
2. V.G. Gryaznov, I. Heidenreich, A.M. Kaprelov, S.A. Nepijko, A.E. Romanov, I. Urban. // Crystal Research Technology, 1999. V.34, № 9. P. 1091-1119.
3. В.Г. Грязнов, А.М. Капрелов, А.Е. Романов. Пентагональная симметрия и дисклинации в малых частицах// Дисклинации и ротационная деформация твердых тел. Сб. трудов. Л.: Изд-во ФТИ. 1986. С.47-83.
4. В.А. Лихачев, А.Е. Волков, В.Е. Шудегов. Континуальная теория дефектов. Л.: Изд-во ЛГУ. 1986. 232 с.
5. А.А. Викарчук, А.П. Воленко, В.В. Окулов, И.С. Ясников Дислокационно-дисклинационные структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Материаловедение, 2002. № 11(68). С.47 – 53.
6. Wit. R. Partial disclinations // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1972. V.5. P.529-534.
7. V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, L.A. Polonskii. Channels of relaxation of elastic stresses in pentagonal nanoparticles // Phys. stat. sol. (b), 1991. V.167. №2. P. 441-450.

УДК 541.138.3

А.П. Воленко

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ

Показано, что на начальном этапе электрокристаллизации на подложках с малой адгезией с увеличением плотности тока наблюдаются пентагональные кристаллы с одной и шестью осями симметрии пятого порядка, пентагональные призмы и трубки, а также сферолиты и дендриты. Обсуждаются особенности их строения и механизмы формирования.

Электронной промышленности требуются покрытия и пленки со специфическими свойствами. Вместе с тем процессы структурообразования ГЦК-металлов при электрокристаллизации, определяющие свойства формирующихся пленок, фольг и покрытий, изучены недостаточно. Особый интерес представляют исследования, направленные на выявление условий появления кристаллов с пятерной симметрией при электрокристаллизации металлов, с которыми связывают надежды на получение пленок и фольг с принципиально новыми свойствами. В настоящей работе изучались особенности начального этапа электрокристаллизации меди на индифферентных подложках. Медь выбрана в качестве модельного материала, так как относительно хорошо изучена электрохимическая сторона процесса электроосаждения меди из разнообразных электролитов и в различных условиях (температура, плотность тока); имеется большое количество достоверных сведений о характере структурных несовершенств в меди вообще; исследованию структуры этого материала и взаимосвязи с электрохимическими и технологическими факторами посвящено наибольшее число работ зарубежных и отечественных учёных [1].

Учитывая то, что на практике в гальванопластике медные фольги получают на катодах-барабанах, изготовленных из нержавеющей стали и титана, нами в качестве катода использовались подложки из: полированной нержавеющей стали, титана и ионно-плазменного покрытия

титана и нитрид титана на полированной нержавеющей стали. Эти подложки удовлетворяют модели индифферентных субстратов. Для получения медных пленок и фольг 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 в гальваностатическом режиме ($j_k \approx 0,5 - 50 \text{ mA/cm}^2$).

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).

Исследования показали, что процесс формирования сплошного покрытия всегда начинается с образования сферических или полусферических островков роста разной величины, неравномерно распределенных по поверхности и хорошо наблюдаемых с помощью сканирующего электронного микроскопа при размерах более 100 нм. Экспериментально наблюдаемое неравномерное распределение островков роста говорит об энергетической неэквивалентности различных областей индифферентной подложки и неравномерном распределении дефектов подложки как активных центров зародышеобразования. Процесс электрокристаллизации начинается на ограниченном числе активных центров. Наблюдаемые на поверхности катода близко расположенные друг от друга островки разной формы и величины также указывают на локальную неоднородность условий электрокристаллизации в различных точках индифферентной подложки. Сферические островки роста имеют некристаллическое строение; при дальнейшем росте, достигнув размера $\sim 1 \text{ мкм}$, они превращаются в микрокристаллы с различным габитусом. Из микрокристаллов вырастают пентагональные кристаллы, дендриты, сферолиты, а какая конкретно форма роста реализуется, зависит от типа подложки и условий электролиза.

При малых плотностях тока ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) на подложке из нитрид титана, напыленного на полированную нержавеющую сталь, в процессе роста микрокристаллов до размеров $\sim 5 \text{ мкм}$ преимущественное развитие получают лишь те, которые имеют декаэдрическую, икосаэдрическую форму или форму звездчатых многогранников. Из них впоследствии формируются пентагональные кристаллы с одной или шестью осями симметрии пятого порядка (рис. 1 а, б).

На подложке этого типа наблюдается преимущественно тангенциальный рост. Пентагональные кристаллы могут вырасти до размера $\sim 200 \text{ мкм}$ в поперечнике при высоте на порядок меньше. При этом режиме осаждения наблюдаются также пентагональные кристаллы в виде призм или трубок (рис. 1 в, г). Нитевидные пентагональные кристаллы (усы) встречаются в виде пятигранных призм, вытянутых вдоль направления $\langle 110 \rangle$, ограненных сверху пятью октаэдрическими плоскостями, сходящимися на оси симметрии. Их длина при поперечном разрезе 1-2 мкм достигает десятков мкм, а рост происходит дискретным последовательным присоединением к кристаллу пентагональных слоев (террас), растущих параллельно подложке (рис. 1, в).

В настоящее время общепринято, что самые маленькие скопления (менее 100 атомов) не имеют оснований для создания точного ГЦК расположения атомов. Теоретические работы показали, что в заданном диапазоне размеров (менее 100 атомов) наиболее устойчивые скопления имеют пятикратную симметрию с совершенной икосаэдрической или декаэдрической структурой, чаще всего в виде шара. Так как их размеры увеличиваются при внедрении новых атомов, скопления преобразуются в частицы с множественным двойникованием таким образом, что первоначальная пятерная симметрия сохраняется [2].

Мы полагаем, что при формировании кристаллов из трехмерных кластеров в начале на индифферентной подложке образуется зародыш, имеющий декаэдрическое или икосаэдрическое расположение атомов. Из него формируется сферический островок роста, в котором (при размерах $\sim 1 \text{ мкм}$) происходит перегруппировка атомов из некристаллической структуры в кристаллическую с образованием дефекта в виде дисклинации мощностью $\pi/3$. При увеличении кристаллов до 1-3 мкм упругая энергия, связанная с дисклинацией, релаксирует с образованием частичной дисклинации в $7^\circ 20'$ и пяти обрывающихся на ней двойниковых границ. Образуется кристалл с одной осью симметрии пятого порядка. Из икосаэдрических кластеров образуются в конечном итоге кристаллы в форме звездчатых многогранников с шестью осями симметрии 5-го порядка, содержащие дисклинацию мощностью $0,48\pi$. Координированность нарастания террас (рис. 1в) при формировании пентагональных призм и сохранение направления роста говорят о наличии внутренней согласованности 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 [3].

Р и с. 1. Пентагональные кристаллы с одной (а, в, г) и шестью (б) осями симметрии пятого порядка

Сохранение первоначальной пентагональной симметрии при росте кристаллов объясняется тем, что упругая энергия, связанная с дисклинацией, в начале релаксирует посредством последовательного образования двойниковых границ. Одним из наиболее важных факторов сохранения стабильности кристаллов с пентагональной симметрией в процессе их дальнейшего роста и формирования сплошного покрытия из них является образование в них дефектов, наличие которых позволяет релаксировать полю упругих напряжений в выросших кристаллах, причем различными способами: расщеплением узла, где сходятся двойниковые границы, с излучением дислокаций; образованием объёмного 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.

Пентагональная симметрия и экспериментально обнаруженные каналы релаксации упругой энергии, теоретически обоснованные в работах Романова А.Е., Грязнова В.Г., Капрелова А.М. и других [4], однозначно говорят о дисклинационной природе пентагональных кристаллов, формирующихся на индифферентных подложках.

Кроме кристаллов с пентагональной симметрией при плотности тока $0,5 \text{ мА/см}^2$ наблюдались также кристаллы классической формы размером 1-2 мкм, которые в процессе дальнейшего роста практически не увеличивались. Это можно объяснить тем, что при этой плотности тока число островков роста невелико ($\sim 10^9$ шт/м²), их рост на индифферентной подложке продолжается достаточно долго. Можно считать, что в определенный момент времени на подложке фактически образуется новый электрод, состоящий из дискретных участков осаждаемого материала, которые экранируют и прекращают рост более мелких кристаллов.

Частицы, содержащие двойники, увеличиваются в размере быстрее, чем частицы без двойников. Рост их не изотропен, при увеличении плотности тока (5 мА/см^2) уже при малых размерах растущих пентагональных кристаллов (около 1 мкм) наблюдаются отклонения от декаэдрической и икосаэдрической формы: преимущественный рост получают участки, растущие вдоль двойниковых границ и осей пятого порядка. Таким путем из кристалла в виде декаэдра, имеющего размер порядка 1 мкм , вырастает пятилепестковый кристалл размером $10\text{--}15 \text{ мкм}$. Каждый лепесток содержит двойниковую границу, но все они соорганизованы вокруг одного общего центра кристаллизации в виде пентагональной призмы. Кроме пятилепестковой конфигурации наблюдались, причём ещё в большем количестве, кристаллы типа «ежи», у которых преимущественных направлений роста было от 6 до 12 (рис. 2, а), причём ни одно из них не было столь явно выражено, как в предыдущем случае. Образуются они из икосаэдрических кристаллов. Поперечный шлиф такого кристалла-агрегата показывает наличие 6 – 12 двойниковых границ, сходящихся в одном узле. Из таких кристаллов при дальнейшем росте могут сформироваться дендриты. Дендритные формы роста на подложках из нитрида титана, напыленного на полированную нержавеющую сталь, реализуются преимущественно при плотности тока более 10 мА/см^2 . Входящий угол между двумя двойниковыми плоскостями действует как участок активного внедрения. Это способствует тангенциальному росту плоских дендритов с двойниковыми ответвлениями под углом 60° (рис. 2, б).

Р и с. 2. Габитус островков роста: а - ежи; б - дендриты; в - сферолиты; г - электронная микрофотография сферолита.

На подложках из полированной нержавеющей стали и титана процесс формирования сплошного покрытия также начинается с образования сферических или полусферических островков роста, неравномерно распределенных по поверхности, которые при дальнейшем росте принимают вид глобул (рис. 2, в). Исследования, проведенные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показали, что при плотности тока более 10 мА/см^2 глобулы представляют собой сферолиты (рис. 2, г). Сферолиты – кристаллы радиального строения, периферийная часть которых состоит из вытянутых фрагментов, соединенных границами различного

типа (малоугловые, большеугловые, двойниковые). В периферийной части наблюдались многочисленные двойники радиального типа, «побочные» двойники и узлы множественного двойникования. В ядрах сферолитов меди была обнаружена текстура, характерная для пентагональных кристаллов. Проведенные исследования дают основание предположить, что пентагональные кристаллы, дендриты и сферолиты имеют единую кластерно – дисклинационную природу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус – К. 1997. 288 с.
2. Froment M., Mourin C. Structure et cristallogenese des depots electrolytiques de nickel // I.Microscope. 1968. V.7. P.39-50.
3. Wit R. Partial disclinations// J. Phys.C.: Solid State Phys. 1972. V.5. P.529-534.
4. Gryaznov V.G., Heidenreich I., Kaprelov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban I. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // Crystal Research Technology. 1999. V.34. №9. P.1091-1119.

УДК 539.31

М.А. Выбойщик, Ю.Н. Слоневский, И.М. Неклюдов, А.А. Пархоменко

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В НИКЕЛЕ

Важность процессов, происходящих на границах зерен в металлах, как в обычных условиях, так и под облучением всегда определяли значительный интерес исследователей, что отмечается в обзорных работах [1-5]. С изменением структуры и свойств границ зерен при воздействии облучения связывают такие явления, как высокотемпературное охрупчивание (ВТРО), радиационную ползучесть, неравномерность радиационного набухания. Изучение зернограницной релаксации (ЗР) методом внутреннего трения (ВТ) позволяет оценить суммарный вклад различных факторов на поведение границ зерен под воздействием циклических механических напряжений.

Реакторные эксперименты по влиянию облучения на ЗР ряда металлов (железа, алюминия, никеля) описаны в работах [6,7].

В настоящей работе изучено влияние облучения электронами и γ -квантами различных энергий на ЗР в никеле электронно-лучевого переплава (Ni_0) и никеле технической чистоты (Ni_T). Образцы облучали частицами с энергией: 1) 8 МэВ – энергия ниже порога ядерных реакций; 2) 23 МэВ – энергия порога ядерных реакций; 3) 225 МэВ – энергия выше порога ядерных реакций, в результате которых образуются продукты деления атомов Ni. Одним из основных продуктов ядерных реакций являются атомы He, присутствие которых сильно влияет на свойства металлов.

Методика эксперимента. Для проведенных исследований использовали плоские образцы, предназначенные для механических испытаний на растяжение с рабочей частью $10^{-2} \text{ м} \times 0,35 \times 10^{-2} \text{ м}$. Химический состав образцов приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Химический состав образцов

ат.%	Co	Fe	Si	Mn	Mg	S	Zn	C	O	N	H
Ni_T	0,013	0,012	0,06	0,001	0,025	-	-	0,086	0,0006	0,0001	0,0002
Ni_0	0,0001	0,002	0,0004	0,0001	0,0003	0,001	0,0001	0,009	0,0015	0,0005	0,0001

После вырубki из листа на специальном штампе образцы отжигали при 800°C один час в вакууме 10^{-2} Па и охлаждали с печью. Затем образцы облучали на ускорителе электронов ННЦ ХФТИ (г. Харьков). Размер зерна используемых образцов до и после облучения составил $(0,12-0,14) \times 10^{-3} \text{ м}$. Достигнутые дозы облучения, концентрации He и температуры облучения приведены в табл.2.