

Трансформация структуры гальванического покрытия меди после воздействия плазмы тлеющего разряда

* А. Г. Анисович^а, Т. П. Урбан^а, И. В. Терешко^б,
 ** В. А. Логвин^б, *** В. Ф. Гологан^с, Ж. И. Бобанова^с

^аГосударственное научное учреждение «Физико-технический институт НАН Беларуси»,
 г. Минск, 220141, Республика Беларусь, *e-mail: anna-anisovich@yandex.ru

^бМежгосударственное образовательное учреждение высшего образования
 «Белорусско-Российский университет»,

г. Могилев, 212000, Республика Беларусь, **e-mail: logvinvladim@yandex.ru

^сИнститут прикладной физики АН Молдовы,

г. Кишинев, MD-2028, Молдова, ***e-mail: vgologan@mail.ru

Поступила 13.05.2019

После доработки 23.05.2019

Принята к публикации 23.05.2019

Исследовано воздействие плазмы тлеющего разряда в среде аргона на трансформацию структуры гальванического покрытия на медной подложке. Установлено, что основным эффектом трансформации структуры гальванического покрытия меди является укрупнение микроструктуры и изменение морфологии поверхности. Эффект сопровождается формированием нового зерна на границе раздела покрытие-подложка. При этом микроструктура подложки не меняется. По результатам текстурного анализа можно предположить, что ответственными за изменение структуры могут быть релаксационные процессы на стадии полигонизации, при которой происходят укрупнение блоков когерентного рассеяния (гальваническое покрытие), а также возврат (подложка). Показано, что усиление текстуры деформации медной подложки сопровождается снижением уровня макронапряжений. Изменения макронапряжений в гальваническом слое и в подложке не наблюдаются.

Ключевые слова: гальваническое покрытие, плазма тлеющего разряда, морфология поверхности, текстура.

УДК 544.6 + 669.2.017:620.18

DOI: 10.5281/zenodo.3522287

ВВЕДЕНИЕ

Гальванические покрытия являются эффективным способом защиты поверхности и повышения ее физико-механических свойств. Несмотря на то, что гальванические покрытия известны давно, интерес к ним не ослабевает и в настоящее время. В пользу этого говорит тот факт, что этой тематике посвящено значительное количество исследований, в частности [1, 2] и многие другие. Исследуются как способы нанесения таких покрытий, так и трансформация их структуры различными методами с целью повышения комплекса эксплуатационных свойств. В качестве материалов для таких покрытий рассматриваются как металлы, так и их сложные композиции, зачастую в комбинации с неметаллическими материалами.

Структуры, полученные методом гальванического осаждения, являются объектами, изменение структуры которых традиционными методами термической обработки затруднительно. Фактически управление структурой гальванических покрытий возможно преимущественно в процессе их формирования. По окончании гальванического процесса изменение структуры проблематично. Повышение износостойкости покрытий достигается только способами механической обработки поверхности.

В этой связи перспективным может быть применение различных физических полей, в особенности тех, которые не предполагают разогрев поверхности до высоких температур. Обработка металлов и сплавов в различных физических полях является эффективным средством изменения их структуры и свойств. В [3] было показано изменение структуры и свойств электролитических покрытий хрома после их обработки импульсным магнитным полем. Было установлено снижение твердости, изменение уровня макронапряжений, а также изменение морфологии поверхности.

В настоящее время в ряде публикаций рассматривается влияние плазмы на гальванические покрытия, в частности, использование плазмы для предварительной подготовки поверхности для электролитического осаждения меди [4, 5]. Имеются также сведения о положительном влиянии плазмы, сформированной в остаточных газах воздуха, обработка в которой не приводит к повышению температуры образцов более 100°C, на морфологию поверхности и смачиваемость электролитического покрытия состава Ni-P с высоким содержанием фосфора [6]. Воздействию низкотемпературной плазмы на металлы и сплавы посвящена также работа [7]. Основными рассматриваемыми

проблемами являются изменение свойств и подготовка поверхности как металлических, так и неметаллических материалов.

Тем не менее известные публикации в данной области сообщают интересные сведения о возможности изменения структуры и свойств материала «в объеме» на глубине порядка 10 мм и более.

Эффект объемной обработки меди низкотемпературной плазмой тлеющего разряда в остаточных газах воздуха был описан в [8–10]. Влияние низкотемпературной плазмы на структуру сводится к измельчению зерна и снижению микротвердости. Изменения структуры связываются с изменением напряжений третьего рода. Есть основания полагать, что воздействие низкотемпературной плазмы тлеющего разряда в среде аргона будет эффективным в отношении гальванических покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследований были выбраны образцы меди с нанесенным на них гальваническим медным покрытием. Такой выбор материала для исследования объясняется тем, что медь является хорошо исследованным материалом как в плане структуры, так и относительно особенностей текстуры электролитического осадка.

В качестве подложки использовались образцы цилиндрической формы диаметром 15 мм и высотой 7 мм, вырезанные из прессованного прутка меди М1. Покрытие наносилось на торцевую сторону цилиндрического медного образца. Покрытие получено в водном растворе CuSO_4 (200 г/л) + H_2SO_4 (50 г/л); температура электролиза составляла 20°C при плотности тока $4 \cdot 10^{-2}$ А/см². Образцы разрезали пополам (рис. 1). Одна половина обрабатывалась плазмой тлеющего разряда в среде аргона в два этапа при напряжении в разряде $U = 0,2$ кВ, силе тока $I = 170$ мА, давлении 15 Па в течение 50 минут, затем при напряжении $U = 2,0$ кВ, силе тока $I = 50$ мА, давлении 1,33 Па в течение 15 минут. Подробная технология обработки описана в [11].

Шлифы были изготовлены по стандартной методике.

Металлографический анализ проведен на металлографическом комплексе на основе микроскопа МИКРО-200. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на установке ДРОН 3М в излучении $\text{Cu}_{K\alpha}$ по общепринятым методикам.

Рентгеновскую съемку гальванического слоя проводили с его поверхности, медной подложки – на поперечных шлифах. При этом отслеживали, чтобы рентгеновский луч не попадал на область гальванического слоя.

На рис. 2–4 представлено изменение микроструктуры покрытия и границы раздела подложка – покрытие. В исходном состоянии (рис. 2а) структура медного покрытия столбчатая, характерная для структур, сформированных гальваническим осаждением. Размер зерна в поперечном направлении составляет 2–10 мкм (рис. 2а). После обработки плазмой тлеющего разряда структура покрытия меняется: наблюдается формирование новых зерен размером 20 мкм и более (рис. 2б). Помимо изменения строения гальванического слоя, наблюдаются также изменения и в структуре границы раздела подложка – покрытие, которая утончается после обработки плазмой тлеющего разряда в среде аргона (рис. 3). В некоторых участках происходит ее разрушение путем формирования новых зерен на границе покрытия и подложки (рис. 4).

В процессе обработки трансформировалась также и структура поверхности покрытия (рис. 5). Поверхность покрытия в исходном состоянии представлена на рис. 5а; это торцевая поверхность кристаллитов, сформировавшихся при гальваническом процессе. Масштабный фактор соответствует таковому на поперечном шлифе образца. После обработки плазмой тлеющего разряда рельеф поверхности меняется (рис. 5б); визуальную ее структуру можно оценить как более дисперсную за счет формирования новой структуры внутри исходных кристаллитов. Возможно, этот эффект связан с образованием в поверхностной зоне слоя высокодисперсной структуры (отмечено на рис. 3б стрелкой). Структуры на поперечном шлифе и на поверхности гальванического покрытия сходны по масштабу.

В результате воздействия уровень напряжений второго рода в покрытии и подложке не меняется (табл. 1). Об этом свидетельствует как величина параметра решетки, так и практически неизменная величина ширины линии (311). Ширина линии (111) покрытия после обработки плазмой тлеющего разряда в среде аргона незначительно снижается; при этом повышается размер блоков (D) когерентного рассеяния (табл. 1) – от 5,71 мкм в исходном состоянии до 7,14 мкм после обработки, что по порядку величины согласуется с поперечным диаметром зерна покрытия (рис. 2).

Гальванические покрытия обладают острой текстурой. Для медных материалов характерна текстура полеориентированного типа (ПТ), которая характеризуется параллельным расположением линий тока [12]. Данная форма роста не

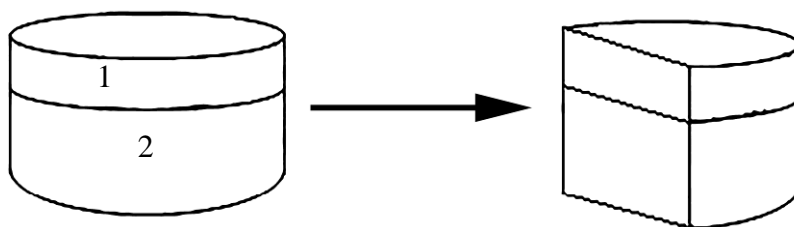


Рис. 1. Схема вырезки поперечных образцов для микроструктурного анализа: 1 – гальваническое покрытие; 2 – медная подложка.

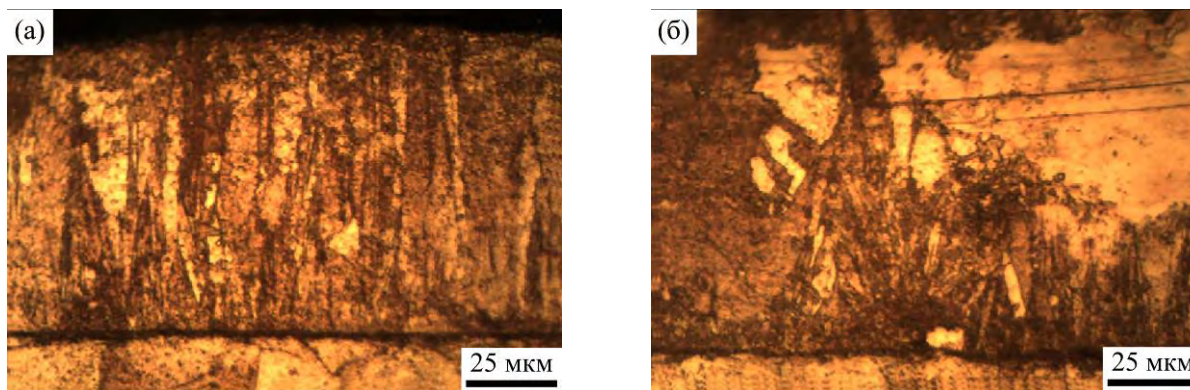


Рис. 2. Структура гальванического покрытия: (а) – исходный образец; (б) – после обработки плазмой тлеющего разряда в среде аргона.

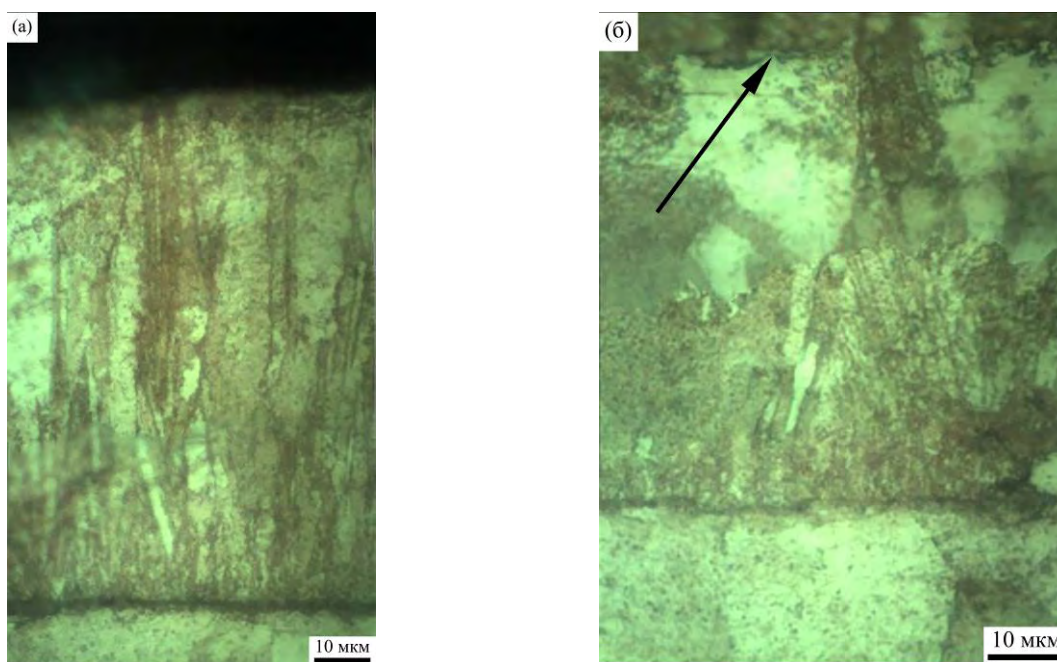


Рис. 3. Панорамы структуры гальванического слоя: (а) – исходный образец; (б) – после обработки плазмой тлеющего разряда в среде аргона.

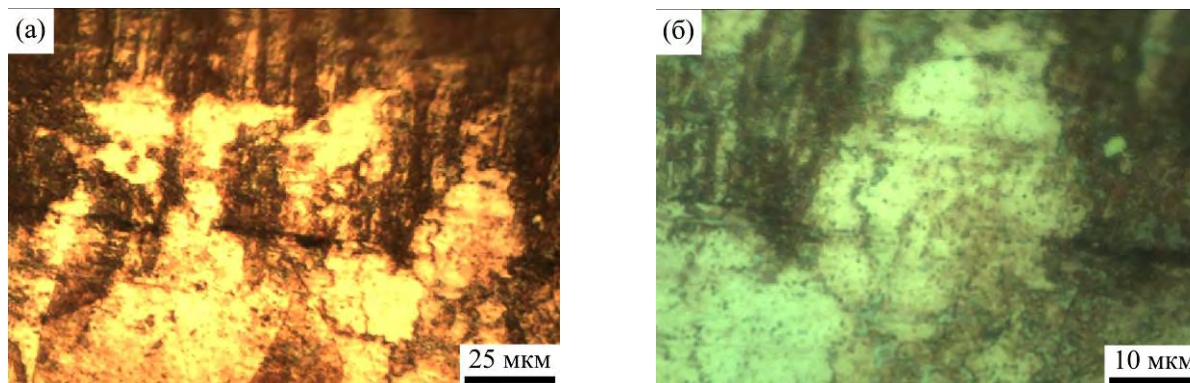


Рис. 4. Изменение границы раздела покрытие – подложка после воздействия плазмы тлеющего разряда в среде аргона: (а) – 800°; (б) – 2000°.

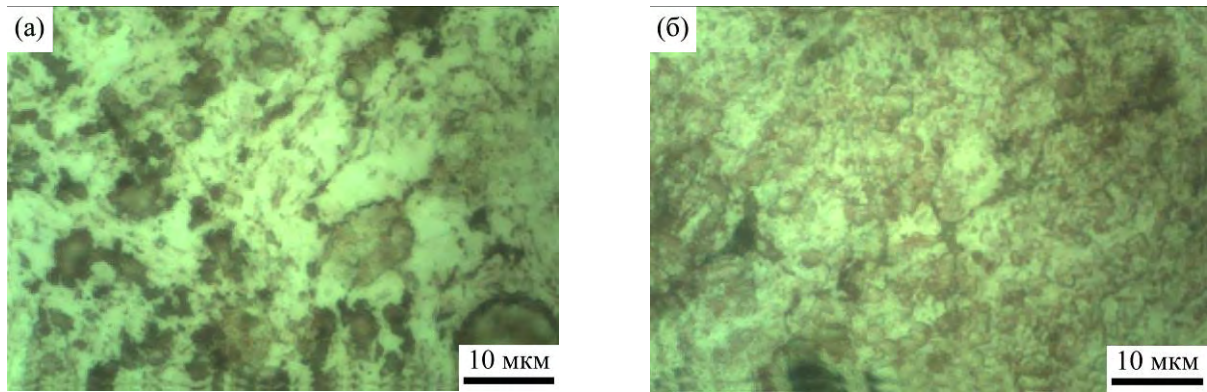


Рис. 5. Изменение поверхности покрытия: (а) – исходный образец; (б) – после воздействия плазмы тлеющего разряда в среде аргона.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа

	Покрытие		Подложка	
	Исходный	После воздействия плазмы	Исходный	После воздействия плазмы
Параметр решетки, Å ($a_{табл.} = 3,6150 \text{ Å}$)	3,6157	3,6150	3,6157	3,6144
Макронапряжение, ГПа	-0,1845	-0,1845	-0,2505	-0,1845
Ширина линии $V_{(311)}$, рад· 10^{-3}	9,425	10,47	9,076	9,425
Ширина линии $V_{(111)}$, рад· 10^{-3}	5,236	4,538	4,189	4,538
D , см· 10^{-5}	57,1	71,4	71,3	71,5

Таблица 2. Изменение интенсивности линий покрытия и подложки, %

Образец		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Покрытие	Исходный	100	35	293	24	–
	Обработка	100	37	217	27	5
Подложка	Исходный	100	113	62	38	5
	Обработка	100	146	200	59	8
		100	46	20	17	5

зависит от ориентации структуры подложки. В соответствии с литературными данными текстура медных электролитических покрытий типа ПТ описывается ориентировками: $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle + \langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$. В исходном состоянии для покрытия меди преимущественным направлением является $\langle 110 \rangle$ (табл. 2). Интенсивность интерференционной линии (220) составляет 293% при расчетной величине 20%. После обработки плазмой тлеющего разряда в среде аргона наблюдается снижение интенсивности этой линии до 217% (на 30%). Тем не менее общий характер текстуры сохраняется (рис. 6а,в). Более интенсивные изменения наблюдаются в медной подложке. В исходном состоянии наиболее интенсивна линия (200). Это может быть связано с текстурой $\langle 100 \rangle$, формирующейся при рекристаллизации [12]. После обработки плазмой тлеющего разряда в среде аргона все линии усиливаются относительно линии (111); преобладающей является линия (220) (рис. 6в,г).

Количественная оценка изменений текстуры представлена на рис. 7 и в табл. 3. Определена нормировка текстуры по соотношению:

$$N = \frac{\left(\frac{I_{(111)}}{I_{(hkl)}} \right)_{эксп.} - \left(\frac{I_{(111)}}{I_{(hkl)}} \right)_{табл.}}{\left(\frac{I_{(111)}}{I_{(hkl)}} \right)_{табл.}}, \quad (1)$$

где hkl – индексы Миллера анализируемой линии.

В соответствии с формулой (1) при $N = 0$ текстура в образце отсутствует. Если $N \neq 0$, то в образце имеется текстура. При $N > 0$ анализируемая линия имеет интенсивность меньше, чем расчетная; если $N < 0$, то интенсивность линии больше расчетной. Чем больше разница между расчетным и экспериментальными значениями интенсивности, тем больше $|N|$.

Анализ рис. 7 подтверждает, что текстура гальванического покрытия не претерпевает значительных изменений при воздействии плазмы тлеющего разряда в среде аргона, что согласуется с визуальным анализом рентгенограмм (рис. 6а,в), а текстура подложки усиливается. В большей степени усиливается линия (220). Таким образом, в медной подложке

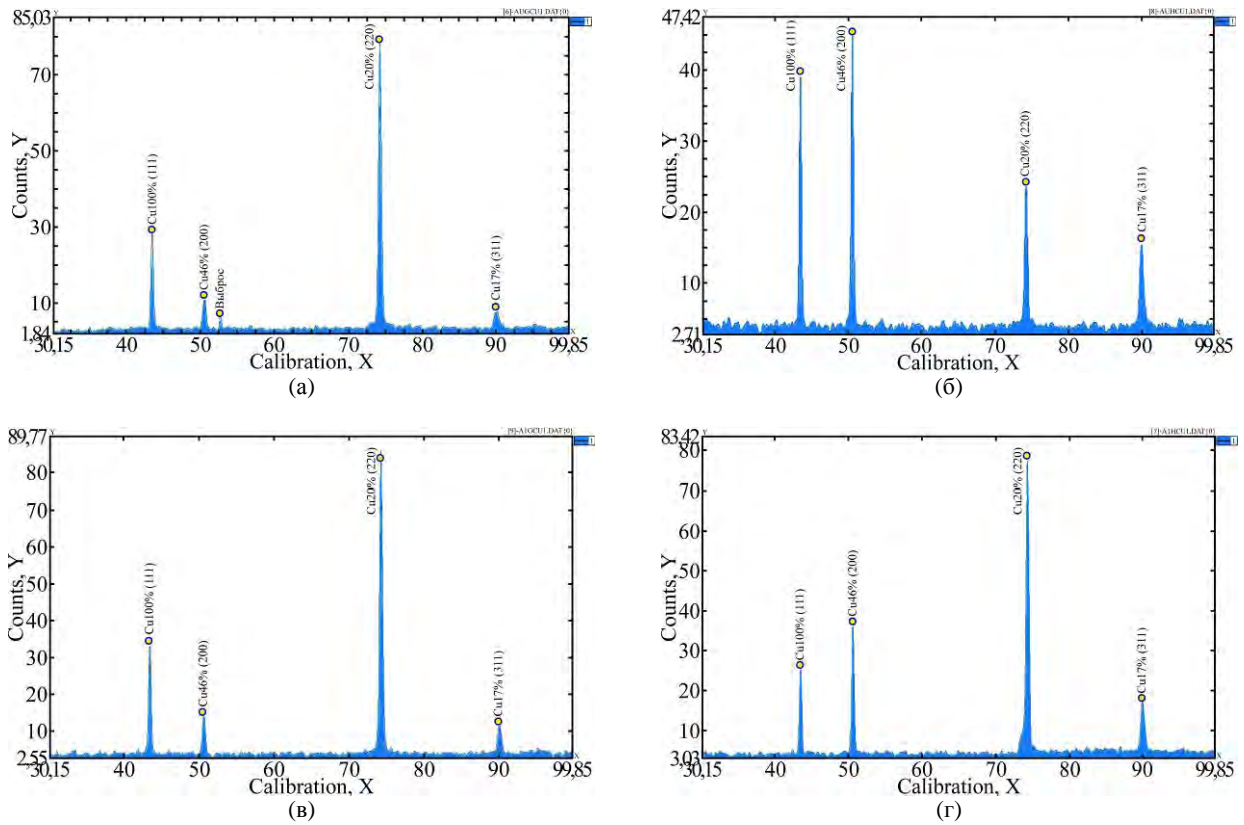


Рис. 6. Рентгенограммы медных образцов в исходном состоянии (а, б) и после плазменного воздействия (в, г): (а, в) – гальваническое покрытие; (б, г) – подложка.

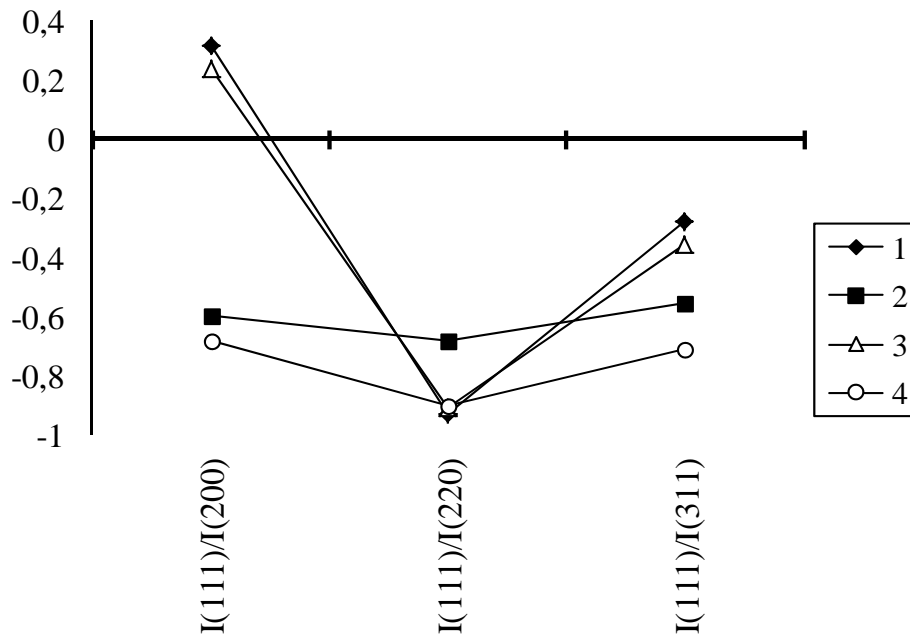


Рис. 7. Изменение нормировки текстуры гальванического покрытия (1, 3) и медной подложки (2, 4) в исходном состоянии (1, 2) и после воздействия плазмы тлеющего разряда в среде аргона (3, 4).

Таблица 3. Расчет нормировки текстуры

Образец		I_{111}/I_{200}	I_{111}/I_{220}	I_{111}/I_{311}
Покрытие	Исходный	0,320	-0,933	-0,276
	Обработка плазмой	0,242	-0,908	-0,357
Подложка	Исходный	-0,594	-0,679	-0,554
	Обработка плазмой	-0,685	-0,90	-0,713

после воздействия плазмы тлеющего разряда в среде аргона происходит усиление текстуры деформации, которая соответствует текстуре всестороннего сжатия. Для этой текстуры параллельно направлению давления располагаются направление $\langle 110 \rangle$, а также промежуточные ориентировки $\langle 100 \rangle$ – $\langle 111 \rangle$ [12]. Направление $\langle 311 \rangle$ может быть связано с рассеянием текстуры деформации. Текстура, формирующаяся в условиях всестороннего давления, может быть описана так же, как текстура прокатки или волочения. При горячей деформации, в том числе при волочении, прокатке или прессовании, формирование текстуры связано с рекристаллизацией или процессом скольжения при высоких температурах. Направление $\langle 110 \rangle$ может быть связано с текстурой волочения. При сжатии ориентировка $\langle 110 \rangle$ является конечным положением для всех исходных ориентировок [12].

Учитывая, что роста блоков когерентного рассеяния в подложке выявлено не было, усиление текстуры деформации медной подложки после воздействия плазмы тлеющего разряда в среде аргона может быть связано с процессами возврата, когда существенную роль играет изменение концентрации точечных дефектов. Известно, что сохранение текстуры деформации при отжиге связано с ростом субзерен на стадии полигонизации и рекристаллизации. Очевидно, процессом, реализующимся в гальваническом покрытии после воздействия плазмы тлеющего разряда в среде аргона, является полигонизация, сопровождающаяся укрупнением блоков когерентного рассеяния. В пользу такой точки зрения говорит и формирование нового зерна на границе раздела покрытие-подложка.

Изменение и перераспределение интенсивности интерференционных линий могут быть также связаны и с влиянием напряжений 3-го рода. В настоящее время вопрос о напряжениях 3-го рода (статических смещениях атомов) поднимается преимущественно к формированию твердых растворов, влиянию примесей на структуру и свойства материалов, а также фазовых превращений [13]. Учитывая сильную текстуру образцов, в исследуемом случае оценить влияние напряжений 3-го рода невозможно в силу проявления эффекта экстинкции.

После плазменного воздействия в медной подложке изменяется уровень макронапряжений. Макронапряжение определяется по формуле:

$$\sigma = -\frac{E}{\mu} \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta, \quad (2)$$

где E и μ – модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно; θ – положение максимума линии эталона; $\Delta \theta$ – смещение максимума интерференционной линии образца относительно эталона ($\theta_{\text{эталона}} - \theta_{\text{образца}}$).

Макронапряжения как в гальваническом слое, так и в подложке являются напряжениями сжатия. В подложке макронапряжения снизились при сохранении знака. Уровень макронапряжений в гальваническом слое при обработке не менялся.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что основным эффектом трансформации структуры гальванического покрытия меди после воздействия плазмы тлеющего разряда в среде аргона является укрупнение микроструктуры и изменение морфологии поверхности. Эффект сопровождается формированием нового зерна на границе раздела покрытие-подложка. Микроструктура медной подложки при этом не меняется. По результатам текстурного анализа можно предположить, что ответственными за изменение структуры могут быть релаксационные процессы на стадии полигонизации, при которой происходят укрупнение блоков когерентного рассеяния (гальваническое покрытие), а также возврат (подложка). Усиление текстуры деформации медной подложки сопровождается снижением уровня макронапряжений. Изменения микронапряжений в гальваническом слое и в подложке не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kumar K.S., Biswas K. *Surf Coat Technol.* 2013, **214**, 1–8.
2. Bo Hong, Chuan-hai Jiang, Xin-jian Wang. *Surf Coat Technol.* 2007, **201**, 7449–7452.
3. Анисович А.Г., Ажаронок В.В., Гологан В.Ф., Болога М.К. и др. *ЭОМ.* 2013, **49**(2), 13–17.
4. Prysiaznyi V., Stupavská M., Ráhe J., Kleber C. et al. *Surf Coat Technol.* 2014, **258**, 1082–1089.
5. Arman Zendeenam, Javad Ghasemi, Akbar Zendeenam. *Int Nano Lett.* 2018, **8**, 157–164.
6. Vivet L., Joudrier A.-L., Bouttemy M., Vigneron J. et al. *Appl Surf Sci.* 2013, **274**, 71–78.
7. Brackmann V., Hoffmann V., Kauffmann A., Helth A. et al. *Mater Character.* 2014, **91**, 76–88.
8. Ажаронок В.В., Анисович А.Г., Басалай А.В., Гончарик С.В. и др. *Инженерно-физический журнал*, 2014, **86**, 731–738.
9. Терешко И.В., Логвин В.А., Редько В.П. *Качество. Инновации. Образование.* 2015, **2**(5), 403–410.
10. Терешко И.В., Логвин В.А., Терешко В.М., Шептунов С.А. *Вестник Брянского государственного технического ун-та.* 2016, (3), 171–176.

11. Рыбаков А.А., Мрочек Ж.А., Логвин В.А., Логвина Е.В. и др. *Способ обработки поверхности изделия*. Пат. 20234 Респ. Беларусь, МПК С 23F 17/00, С 23С 14/02, С23С 4/12, С 23F 3/02. заявитель Белорус.-Рос. ун-т (ВУ), ОАО Могилевхимволокно (ВУ), – № а 20130635, заявл. 18.05.13; опубл. 30.04.14. Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2016, (4), 141.
12. Вассерман Г., Гревен И. *Текстуры металлических материалов*. М.: Металлургия, 1969. 655 с.
13. Cayron C. *Acta Mater.* 2015, **96**, 189–202.

Summary

Influence of plasma of the glow discharge in the environment of argon on the transformation of the structure of an electroplated coating on a copper substrate is investigated. It has been established that the enlargement of the microstructure and the change in the

surface morphology are the main results of the effect of transformation of the structure of the electroplated coating of copper. The effect is accompanied by the formation of a new grain at the coating – substrate interface. The microstructure of the copper substrate does not change. According to the results of the texture analysis, it can be assumed that relaxation processes responsible for the change in the structure are recovery (substrate) and polygonization, by which coherence scattering blocks (electroplating) enlargement occurs. It is shown that the enhancement of the deformation texture of the copper substrate is accompanied by a decrease in the level of macrostresses. There are no changes in the microstresses in the galvanic layer and in the substrate.

Keywords: electrodeposited coating, plasma of the glow discharge, surface morphology, texture.