

PENETRACJA WZAJEMNA W UKŁADACH WARSTWOWYCH NIKIEL-SREBRO I NIKIEL-MIEDŹ-SREBRO

Anna Wehr¹⁾

Adam Barcz²⁾

Przeprowadzono badania penetracji wzajemnej polikrystalicznych warstw metalicznych nikiel-srebro i nikiel-miedź-srebro po wygrzewaniu w temperaturach 650°C i 750°C. Zastosowano metodę spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) i spektrometrii wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS) do określenia rozkładu koncentracji pierwiastków w obszarze rozdziału faz Ni-Ag. Morfologię powierzchni próbek badano metodami skaningowej mikroskopii elektronowej. Zaobserwowano, że wzajemna penetracja warstw Ni i Ag była związana ze wzrostem ziarn poszczególnych faz. Wprowadzenie miedzi na granice ziarn niklu spowodowało stabilizację ziarn niklu po osiągnięciu przez nie mniejszej wielkości i umożliwiło migrację atomów srebra przez warstwę Ni do powierzchni próbki.

WSTĘP

Kompozyt Ag-Ni o mikrostrukturze włóknistej jest szeroko stosowany jako materiał stykowy w aparatach niskonapięciowych [1]. Srebro i nikiel tworzą układ równowagi fazowej, charakteryzujący się bardzo małą wzajemną rozpuszczalnością składników w stanie stałym. Maksymalna rozpuszczalność niklu w srebrze w temperaturze eutektycznej 960°C wynosi ok. 0,2 % at., w temperaturze 750°C ok. 0,1 % at., a w temperaturze 650°C tylko ok. 0,05 % at., natomiast brak jest danych na temat maksymalnej rozpuszczalności srebra w niklu [2]. Zagadnieniem bardzo istotnym w technologii materiałów kompozytowych jest osiągnięcie dobrej adhezji pomiędzy ich składnikami fazowymi. Jedną z metod

1) INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

2) INSTYTUT TECHNOLOGII ELEKTRONOWEJ

Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

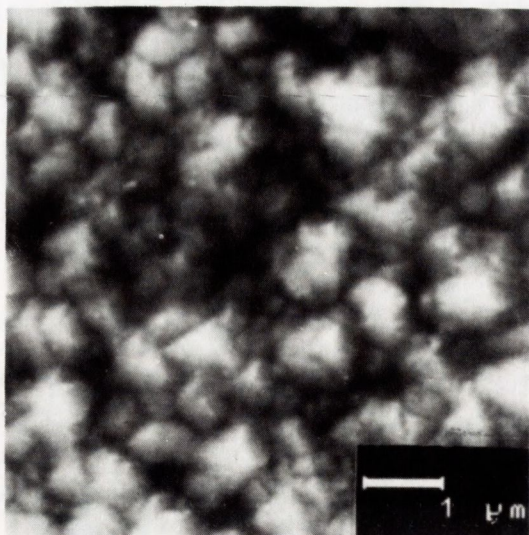
podwyższenia adhezji międzyfazowej przy zgrzewaniu albo spiekaniu metali, tworzących układy o nieznacznej wzajemnej rozpuszczalności, może być wytworzenie na granicy międzyfazowej warstwy pośredniej. Można to zrealizować na przykład przez wprowadzenie do obszaru międzyfazowego składnika, wykazującego wzajemną rozpuszczalność z obydwoma metalami. Wybrano miedź, która tworzy z niklem układ o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności w stanie stałym [3], a ze srebrem układ o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności w stanie stałym. W temperaturze eutektycznej 780°C maksymalna rozpuszczalność miedzi w srebrze wynosi ok. 14 % at., a srebra w miedzi ok. 5 % at., natomiast w temperaturze 750°C maksymalna rozpuszczalność miedzi w srebrze wynosi ok. 12 % at., a srebra w miedzi ok. 4 % at. W temperaturze o 100°C niższej odpowiadające im wielkości wynoszą odpowiednio 7,5 % at. i 2 % at. [4]. Celem niniejszej pracy są badania procesów, zachodzących w układach warstwowych nikiel-srebro i nikiel-miedź-srebro w podwyższonych temperaturach.

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I METODYKA BADAŃ

Zastosowano metodę spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) i spektrometrii wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS) do określenia rozkładu koncentracji pierwiastków w obszarze rozdziału faz Ag-Ni. Metoda SIMS jest w tym przypadku korzystna ze względu na wysoką czułość i możliwość rozróżnienia występujących w badanym układzie pierwiastków, ale nie pozwala na uzyskanie wyników ilościowych. Możliwość pomiaru bezwzględnego stężenia atomowego daje natomiast RBS, lecz charakteryzuje się niższą czułością i nie pozwala na rozróżnienie np. niklu i miedzi. W związku z tym celowe i stosowane w praktyce jest połączenie obydwu metod.

Przygotowano dwie serie próbek warstwowych: Ni-Ag i Ni-Cu-Ag. Płytki o czystości 99,99 % wag. Ag wypolerowano mechanicznie, uzyskując średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej $R_a = 13,5$ nm. Następnie poddano je wyżarzaniu w atmosferze wodoru w temp. 910°C przez 1 h. Wyżarzanie przeprowadzono w celu stabilizacji wielkości ziarna srebra. Średnia wielkość ziarna srebra, wyrażona poziomą średnicą Fereta F_x , osiągnęła 0,36 μm .

Płytki pierwszej serii pokryto warswą miedzi o grubości 100 nm, po czym na wszystkie płytki nałożono warstwę niklu o grubości 50 nm. Miedź i nikiel, o czystościach odpowiednio 99,97 % wag. i 99,75 % wag., nakładano metodą rozpylania katodowego w procesie magnetronowym DC. Próbki warstwowe poddano wygrzewaniu w atmosferze suchego wodoru w temp. 650°C i 750°C przez 0,5 h, przy czym druga z wymienionych temperatur jest bliska temperaturom zastosowanym w procesie wytwarzania materiału stykowego Ag-Ni.



Rys. 1

Mikrostruktura warstwy niklowej próbki Ni-Ag wygrzewanej w temp. 750°C przez 0.5 h.

ni próbek. Na powierzchniach próbek po wygrzewaniu można było wyróżnić ziarna warstwy pierwotnie niklowej, rys. 1.

WYNIKI BADAŃ

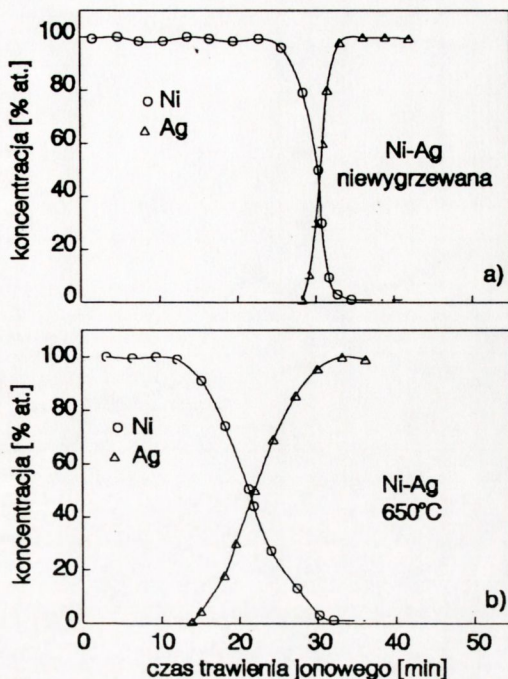
Na rys. 2 pokazano znormalizowane rozkłady głębokościowe SIMS dla niklu i srebra w układzie warstwowym podwójnym Ni-Ag. Rys. 2a odpowiada próbce niewygrzewanej, zaś rys. 2b próbce wygrzewanej w temp. 650°C.

Należy wziąć pod uwagę to, że erozja jonowa polikrystalicznego materiału wieloskładnikowego prowadzi do selektywnego trawienia ziarn. Formowanie tzw. "stożków trawienia" powoduje ograniczenie głębokościowej zdolności rozdzielczej, objawiające się głównie tym, że warstwy poprzedzające mają wpływ na pomiar zawartości pierwiastków w warstwach następujących. Dlatego też poziom Ni w głębi Ag oznaczono linią przerywaną.

Podstawowym wnioskiem, jaki można sformułować na podstawie tego pomiaru, jest znaczne wzajemne przemieszczenie atomów niklu i srebra względem pierwotnej powierzchni rozdziału faz (rozmycie granicy międzyfazowej). Na podstawie porównania obydwu wykresów można by odnieść wrażenie, że całkowita grubość warstwy Ni uległa zmniejszeniu w następstwie wygrzewania.

Penetracja wzajemna w układach...

Do wyznaczenia rozkładu głębokościowego składników w wyżej wymienionych układach warstwowych zastosowano metodę SIMS, rejestrując natężenie jonów wtórnych pochodzących z izotopów ^{60}Ni , ^{64}Cu i ^{109}Ag . Jako wiązki pierwotnej użyto jonów argonu, a w komorze pomiarowej utrzymywano ciśnienie parcjalne tlenu równe $1,5 \times 10^{-5}$ Tr w celu poprawienia równomierności trawienia jonowego. Powierzchnia krateru wynosiła $0,5 \text{ mm}^2$, a sygnał użyteczny ograniczono do centralnej części krateru. Pomiary RBS wykonano przy użyciu akceleratora Van de Graaffa z wiązką jonów $^4\text{He}^+$ o energii 2 MeV i kącie rejestracji jonów rozproszonych $\Theta = 165^\circ$. Zastosowano także metody skaningowej mikroskopii elektronicznej do badania morfologii powierzchni

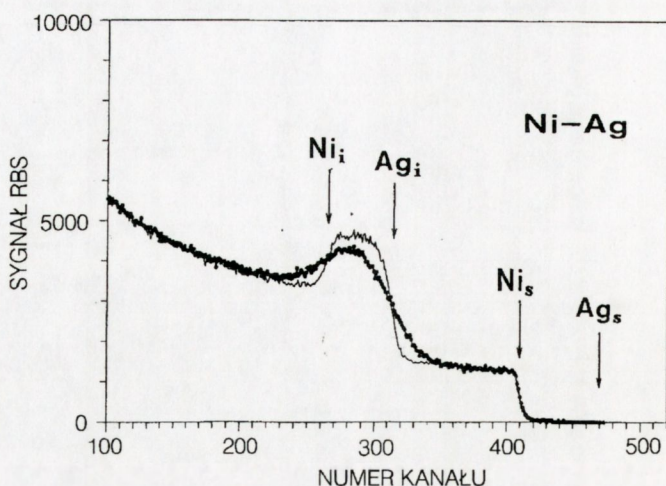


Rys. 2

Znormalizowane profile SIMS dla niklu i srebra w próbce Ni-Ag:
(a) niewygrzewana, (b) wygrzewana w 650°C przez 0,5 h.

Jak pokazują widma RBS, rys. 3, dla próbek wygrzewanych w temperaturze 750°C efekt ten jest pozorny, wywołany większą szybkością trawienia warstwy niklu ze znaczną zawartością procentową srebra. Strzałkami na rys. 3 zaznaczono krawędź widma Ni na powierzchni - Ni_s, krawędź widma Ni na granicy międzyfazowej - Ni_i, krawędź widma Ag na granicy międzyfazowej - Ag_i. Przy zmianie grubości warstwy Ni położenie Ni_i oraz Ag_i zmieniłoby się. Potwierdza się natomiast penetracja wzajemna niklu i srebra (pochylenie zboczy widma).

Na rys. 4 pokazano znormalizowane rozkłady głębokościowe SIMS dla Ni, Cu i Ag w układzie Ni-Cu-Ag. Rys. 4a dotyczy próbki niewygrzewanej, a 4b wygrzewanej w temp. 650°C. W tym przypadku zaobserwowano wzajemne przemieszczenie niklu, miedzi i srebra względem pierwotnych powierzchni rozdziału faz. W próbkach wygrzewanych nie można wyróżnić dwóch powierzchni rozdziału faz Ni-Cu i Cu-Ag, natomiast obserwuje się strefę przejściową, bogatą



Rys. 3

Widma RBS dla próbek Ni-Ag;

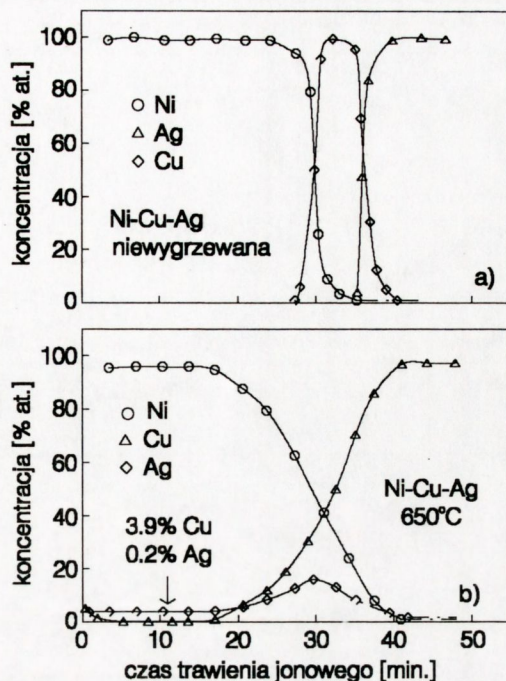
(—) niewygrzewanej

(. . .) wygrzewanej w temp. 750°C przez 0,5 h.

w miedź, w której występuje zmiana koncentracji wszystkich trzech metali. Rozciągłość strefy wzajemnej penetracji o zmiennej koncentracji Ni i Ag jest porównywalna z rozciągłością odpowiadającej jej strefy bez Cu. W przypowierzchniowej strefie próbki występują stałe poziomy Ni, Cu i Ag. Koncentracja Cu, odpowiadająca 3,9 % at., została określona przez kalibrację sygnałów SIMS, pochodzących ze stopu Ni-Cu o znanym składzie. Wyraźnie rejestrowalny sygnał Ag w płaskiej części profilu odpowiadał 0,2 % at. Nastąpiła dyfuzja miedzi do srebra i do niklu. Dyfuzji miedzi do niklu towarzyszyła dyfuzja srebra, przy czym zaobserwowano wzbogacenie powierzchni próbki w ten pierwiastek.

Zjawiska dyfuzyjne w próbkach wygrzewanych znalazły odzwierciedlenie w widmach RBS (pochylenie i zmiana położenia zboczy widma), rys. 5. Analiza widma RBS dla próbki Ni-Cu-Ag wygrzewanej w temperaturze 750°C pozwala stwierdzić, że w wyniku wygrzewania miedź wydyfundowała z warstwy tego metalu w sposób uprzywilejowany do podłoża Ag.

Badania SEM mikrostruktury warstwy powierzchniowej wykazały, że w próbkach wygrzewanych ziarna tej warstwy uległy rozrostowi, przy czym rozrost ziarn w próbkach z dodatkiem miedzi miał inny przebieg niż w próbkach Ni-Ag. Badania ilościowe mikrostruktury wykazały, że średnia wielkość ziarna warstwy



Rys. 4

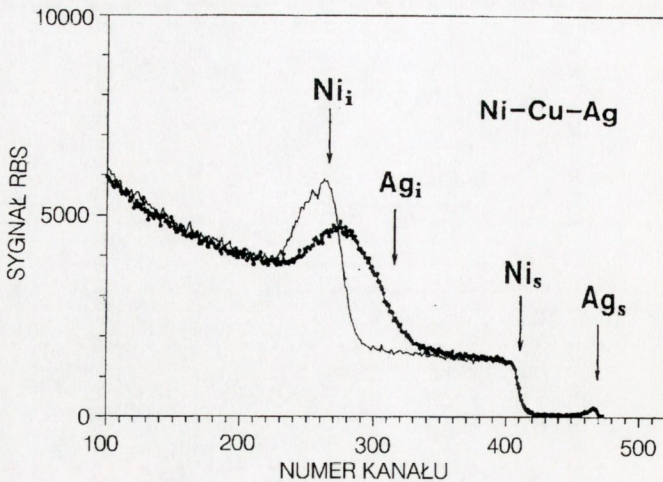
Znormalizowane profile SIMS dla niklu, miedzi i srebra w próbce Ni-Cu-Ag: (a) niewygrzewanej; (b) wygrzewanej w temp. 650°C przez 0,5 h.

niklowej, wyrażona średnicą Fereta F_x , w próbkach Ni-Ag po wygrzewaniu w temp. 650°C osiągnęła 0,31 μm , a po wygrzewaniu w temp. 750°C 0,75 μm . Takiego rozrostu ziarna nie stwierdzono w próbkach Ni-Cu-Ag. Analogiczne parametry w tym przypadku dla obu temperatur wygrzewania wynosiły 0,26 μm .

DYSKUSJA WYNIKÓW

Penetracja wzajemna warstw w próbkach zawierających miedź była rozleglejsza i w przeciwieństwie do próbek Ni-Ag objęła całą warstwę niklową. Wiąże się to zapewne z innymi mechanizmami wzajemnej penetracji w próbkach Ni-Ag i Ni-Cu-Ag.

Wydaje się oczywistym, że wzajemna penetracja w układzie o bardzo małej wzajemnej rozpuszczalności, takim jak Ni-Ag, może zachodzić wyłącznie na skutek wzrostu ziarn poszczególnych faz. Wzajemna penetracja warstw może być ograniczona do wzrostu ziarn własnych poszczególnych warstw metalicznych, ale możliwe jest także zarodkowanie i wzrost ziarn jednej fazy w objętości



Rys. 5

Widma RBS dla próbek Ni-Cu-Ag;

(—) niewygrzewanej

(. . .) wygrzewanej w temp. 750°C przez 0,5 h.

drugiej fazy. Jednak w tym przypadku niezbędna jest dostateczna dyfuzja po granicach ziarn, warunkująca transport materiału z jednej warstwy do nowo powstających ziarn w obrębie drugiej warstwy.

Badania wzajemnego oddziaływania polikrystalicznych warstw metali, które tworzą układy równowagi fazowej o nieznacznej wzajemnej rozpuszczalności w stanie stałym (do ok. 0,1 % at.) zdają się wskazywać, że wymiana atomów między warstwami odbywa się drogą dyfuzji po granicach ziarn [5]. Baglin et al. [5] zaobserwowali rozległe wzajemne wymieszanie polikrystalicznych warstw chromu (105 nm) i miedzi (105 nm) po wygrzewaniu w temperaturach z zakresu od 550°C do 750°C. Profile koncentracji otrzymane metodą RBS miały postać typową dla dyfuzji wzajemnej, jednak obserwacje metodą skaningowej mikroskopii elektronowej ujawniły w warstwach obecność ziarn drugiego metalu. Na tej podstawie wysunięto przypuszczenie, że wzajemna penetracja warstw Cr i Cu była związana z zarodkowaniem i wzrostem nowych ziarn w obrębie warstwy macierzystej, przy czym drugi składnik był dostarczany do fazy macierzystej drogą dyfuzji po granicach ziarn. Podobne zjawisko, ograniczone do przygranicznej strefy warstwy niklowej, mogło mieć miejsce w próbkach Ni-Ag.

W próbkach Ni-Cu-Ag strefa dyfuzji Cu i Ag do Ni objęła całą warstwę niklową. Zaobserwowana stała koncentracja Cu w Ni wskazuje na to, że dominującym mechanizmem dyfuzji jest dyfuzja po granicach ziarn, a nie dyfuzja objętościowa. Można to wyjaśnić, biorąc pod uwagę duży udział objętości granic ziarn w objętości warstwy niklowej, odpowiadający stosunkowo małej wielkości ziarna niklu oraz zakres temperatur, w którym przeprowadzono eksperyment, mieszczący się w przedziale od 0,5 do 0,6 temperatury topnienia niklu.

Dyfuzja srebra do niklu jest zapewne związana z dyfuzją miedzi. Migracja srebra w warstwie Ni w próbkach Ni-Ag i Ni-Cu-Ag może być uwarunkowana różną kinetyką dyfuzji po granicach ziarn. Zaobserwowane zahamowanie wzrostu ziarn warstwy powierzchniowej (pierwotnie niklowej) może być związane z segregacją atomów Cu i Ag w obrębie granic ziarn. Wzbogacenie powierzchni próbki Ni-Cu-Ag w srebro można tłumaczyć dążeniem układu do osiągnięcia minimum energii powierzchniowej, ponieważ srebro posiada najniższą, w porównaniu z miedzią i niklem, energię powierzchniową. Przy wykorzystaniu wyrażenia zaproponowanego przez A. R. Miedemę [6] obliczono energię powierzchniową srebra, niklu i miedzi w temperaturze 650°C, otrzymując dla tych metali wartości odpowiednio 1110 mJ/m², 1670 mJ/m² i 2270 mJ/m².

WNIOSKI

1. Wzajemna penetracja warstw Ni i Ag była związana ze wzrostem ziarn poszczególnych faz.
2. Wprowadzenie miedzi na granice ziarn niklu spowodowało stabilizację ziarn niklu po osiągnięciu przez nie mniejszej wielkości i umożliwiło migrację atomów srebra przez warstwę Ni do powierzchni próbki.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Stöckel D., Schneider F.: Silber-Nickel-Faserverbundwerkstoffe für elektrische Kontakte. METALL 28, 1974, 677-683
- [2] Singleton M., Nash P.: The Ag-Ni (Silver - Nickel) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 8, 1987, 119-121
- [3] Chakrabarti D. J., Laughlin D. E., Chen S. W., Chang Y. A.: Cu-Ni (Copper - Nickel) in: Binary Alloy Phase Diagrams, T. B. Massalski. ASM International 1990, 1442-1446
- [4] Massalski T. B.: Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International 1990, 28-29
- [5] Baglin J. E. E., Poate J. M.: Metal - Metal Interdiffusion in: Thin Film - Interdiffusion and Reactions. New York: Wiley 1978, 324-327
- [6] Miedema A. R.: Surface Energies of Solid Metals. Z. Metallkunde 69, 1978, 287-292