

Новые доказательства существования явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. Часть 1

О. Б. Гирин

*Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, e-mail: girin@ua.fm*

Кратко рассмотрено современное состояние проблемы роста кристаллов при электролизе. Сформулирована новая концепция фазообразования электроосаждаемых металлов. Представлены экспериментальные факты, установленные автором ранее, которые доказывают существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. Генеральная идея данной работы заключалась в том, что принципиальная разница между твердым и жидким металлом состоит в разной его способности изменять свою форму и структуру под действием внешней силы сравнительно небольшой величины. С целью дальнейшей проверки существования обсуждаемого явления выполнен комплекс экспериментов по выявлению предсказанных особенностей структуры металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию незначительной величины. В первой части работы представлены результаты структурных исследований металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации. Установлено формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшение шероховатости и сглаживание морфологии их поверхности под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации. Полученные экспериментальные результаты доказывают существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

Ключевые слова: фазообразование, электроосаждаемый металл, жидкое состояние, внешняя сила, морфология поверхности, шероховатость.

УДК 669.268

ВВЕДЕНИЕ

Считается, что «...основным в проблеме роста кристаллов при электролизе является вопрос о путях, которыми ион, подвергающийся разряду, попадает в кристаллическую решетку» [1]. Действительно, выяснение этого вопроса имеет принципиальное значение не только для выявления общей картины структурообразования электроосаждаемых металлов, но и для научного обоснования эффективных путей получения электрохимических покрытий с улучшенными свойствами.

Повышение свойств электрохимических покрытий путем управления их структурой возможно как формированием определенного типа структуры в осаждаемых слоях (например, нанокристаллической, аморфной либо ориентированной структуры), так и созданием новых типов композиционных покрытий (например, текстурно-нанокристаллических) [2]. Такие композиционные покрытия, состоящие из комбинаций различных типов структуры, отличаются высоким уровнем свойств, что позволяет уменьшить общую толщину покрытий, снизив себестоимость их получения.

Разработка технологий получения электрохимических покрытий с улучшенными свойствами

базируется, прежде всего, на представлениях о формировании фаз и структуры электроосаждаемых металлов. Поэтому выдвижение новых и развитие существующих концепций фазообразования электроосаждаемых металлов являются актуальной задачей химического материаловедения.

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Согласно существующим представлениям, фазообразование электроосаждаемого металла происходит путем «встраивания» в его кристаллическую решетку ионов из водного раствора или атомов, образующихся на его поверхности. Различие в существующих концепциях состоит только в том, в каком месте на поверхности растущего осадка происходит разряд иона. Так, согласно концепции [3–6], преимущественный разряд иона происходит непосредственно в «месте роста», то есть в месте «встраивания» иона в кристаллическую решетку осадка. По другой концепции [7–10], преимущественный разряд иона происходит в произвольном месте на поверхности катода (осадка) с последующей поверхностной диффузией атома к «месту роста».

Вместе с тем ни одна из этих концепций, выдвинутых еще полвека тому назад, до сих пор

не получила удовлетворительного экспериментального доказательства. В самом деле, совершенно отсутствуют ответы на вопросы, каким же образом ион металла, находящийся в жидкой фазе с аморфной структурой одного вещества (водного раствора), непосредственно «встраивается» в твердую фазу с кристаллической структурой другого вещества (электроосаждаемого металла) и какие при этом происходят фазовые и структурные изменения осадка.

Неясно также, в каком агрегатном состоянии находится электроосаждаемый металл, атомы которого диффундируют при комнатной температуре на значительные расстояния к «местам роста», и каковы должны быть значения энергии активации и коэффициента такой низкотемпературной диффузии. Несмотря на гипотетичность рассматриваемых концепций, они вошли, как неоспоримый научный факт, в классические учебники по электрохимии [11–14] и в современные монографии по фазообразованию электроосаждаемых металлов [15–19]. Специальные разделы по данной тематике в многочисленных учебных пособиях и практических руководствах также опираются на эти же экспериментально недоказанные концепции.

Следует отметить, что к настоящему времени накопилось много научных фактов (например, образование промежуточных модификаций в электроосаждаемых полиморфных металлах; формирование промежуточных фаз в металлических электроосаждаемых сплавах; наличие в электроосажденных металлах аномально высокой концентрации вакансий), которые трудно объяснить на базе существующих представлений о фазообразовании электроосаждаемых металлов.

Кроме того, получены экспериментальные данные (например, увеличение плотности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации; волнообразное течение поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под влиянием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации; образование эвтектик в сплавах двух совместно электроосаждаемых металлов), которые противоречат современным воззрениям на формирование фаз и структуры металлов при электроосаждении.

В связи с этим имеющиеся представления о фазообразовании электроосаждаемых металлов требуют уточнения и развития на альтернативной платформе с выдвиганием и реализацией новых идей и подходов.

НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛОВ

На основе обобщения результатов экспериментальных и теоретических исследований сравнительно недавно установлено неизвестное ранее явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния [20–37]. Суть этого явления состоит в том, что при электрохимическом осаждении металла в водной среде на твердый катод происходят образование сильно переохлажденной металлической жидкости в виде множества жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи катода или растущего осадка, и сверхбыстрое ее затвердевание при температуре осаждения в виде кристаллической, аморфной или квазикристаллической фазы [20–25].

Установленное явление обусловлено очень быстрым (взрывным) характером выделения металла вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов из жидкого состояния в более стабильное твердое [23, 25].

Существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния доказывается следующими экспериментальными фактами:

– (1) формированием в процессе электрохимического осаждения металлов дифракционной картины аморфного состояния и изменением ее на дифракционную картину кристаллического состояния без подведения теплоты [20–23];

– (2) увеличением плотности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, сопровождающимся уменьшением их пористости и снижением интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов [26, 27];

– (3) волнообразным течением поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под влиянием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации, включая выгибание волн механическими препятствиями и возникновение пены на гребнях волн [26, 27];

– (4) изменением формы осадков электроосаждаемых металлов при незначительном внешнем силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации, включая утолщение, деформацию и удлинение осадков в направлении действия силы [27, 28];

– (5) преимущественным развитием осадков электроосаждаемых металлов за краем катода в направлении внешней силы незначительной величины, действующей параллельно фронту кристаллизации [28];

– (6) подавлением процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов вплоть до полного разупорядочения кристаллических решеток зерен под действием незначительной внешней силы в направлении, противоположном оси текстуры, и усилением этого процесса под действием такой же силы, направленной вдоль оси текстуры [29];

– (7) формированием в электроосаждаемых металлах аморфной структуры затвердевшей металлической жидкости при предотвращении процесса кристаллизации [30, 31];

– (8) образованием в электроосаждаемых металлах высокодефектной кристаллической структуры, отвечающей металлам, закаленным из жидкого состояния [31, 32];

– (9) формированием в электроосаждаемых полиморфных металлах промежуточных модификаций, характерных для полиморфных металлов, закаленных из жидкого состояния [32–34];

– (10) образованием интерметаллидов в электроосаждаемых сплавах двух металлов разной валентности [35];

– (11) формированием карбидов и гидридов в электроосаждаемых переходных металлах, легированных углеродом и водородом соответственно [35];

– (12) образованием эвтектик в сплавах двух совместно электроосаждаемых металлов [35];

– (13) протеканием взаимной диффузии атомов электроосаждаемого металла и металлического катода при комнатной температуре [36];

– (14) возникновением химических соединений на границе раздела между твердым металлическим катодом и электроосаждаемым металлом [33, 36];

– (15) возникновением в слоях электроосаждаемых металлов, прилегающих к катоду, сферолитов и пентагональных квазикристаллов, характерных для металлов, полученных при сверхбыстром затвердевании сильно переохлажденной жидкой металлической фазы [36];

– (16) образованием в электроосаждаемых металлах структурного состояния, имеющего все особенности, характерные для металлов, затвердевших из сильно переохлажденной металлической жидкости [31, 33, 36];

– (17) возникновением в электроосаждаемых металлах пористой структуры, имеющей все особенности, характерные для пористой структуры металлов, затвердевших из жидкого состояния в насыщенной среде водорода [37];

– (18) кристаллизацией электроосаждаемого полиморфного металла в виде промежуточной модификации, идентичной промежуточной модификации полиморфного металла, затвер-

девшего из жидкого состояния в насыщенной среде водорода [37];

– (19) усилением пористости металла с увеличением насыщения его водородом в процессе электроосаждения [37].

Обсуждаемое явление проявляется в закономерных изменениях субструктуры [24], морфологии поверхности [24, 31], структурного состояния [24, 32], кристаллографической текстуры [24, 33], дефектов кристаллического строения [31] и структурной неоднородности [33, 36] металлов с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении.

ЦЕЛЬ И ОСНОВНАЯ ИДЕЯ РАБОТЫ

Цель работы – дальнейшая экспериментальная проверка существования установленного явления на основании анализа предсказанных и выявленных особенностей структуры металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию параллельно, перпендикулярно и под углом к фронту кристаллизации.

Генеральная идея работы заключалась в том, что принципиальная разница между твердым и жидким состояниями металла состоит в разной его способности изменять свою форму и структуру под действием внешней силы сравнительно небольшой величины. Так, если для формоизменения твердого металла совершенно недостаточно влияния внешней силы небольшой величины, а необходимо значительное силовое воздействие (например, ковка, штамповка или прокатка), то изменение формы этого же металла в жидком состоянии требует сравнительно небольшого усилия. Кроме того, влияние незначительной силы на металл в твердом состоянии не вызывает таких существенных изменений в его структуре, какие присущи металлу, затвердевающему из жидкого состояния и испытывающему при этом такое же силовое воздействие.

Если фазообразование электроосаждаемого металла действительно происходит через стадию жидкого состояния, то при влиянии на затвердевающий электроосадок внешней силой небольшой величины (например, центробежной силой) следует ожидать проявления структурных особенностей, характерных для твердеющей металлической жидкости под силовым воздействием. В связи с этим особенности структуры электроосажденных металлов, являющиеся характерными для затвердевшей при силовом воздействии металлической жидкости, будут служить доказательствами достоверности обсуждаемого явления.

В первой части работы представлены структурные особенности металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию параллельно фронту кристаллизации. Во второй части будут освещены особенности структуры металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. А третья часть будет посвящена обсуждению структурных особенностей, возникших в электроосаждаемых металлах при внешнем силовом воздействии перпендикулярно или под углом к фронту кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ

Идея эксперимента

Известно, что главное различие твердого и жидкого состояний металла заключается в величине текучести [38]. Текучесть определяется скоростью деформации тела под воздействием статической сдвиговой силы. При этом величина текучести, выраженная в виде вязкости, отличается между твердым и жидким состояниями металла в 10^{20} раз [38].

Поэтому если фазообразование металла при электроосаждении проходит стадию жидкого состояния, то следует ожидать изменений как в конфигурации осадка, так и в шероховатости и морфологии его поверхности при незначительном внешнем силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации. Действительно, вследствие текучести металлической жидкости, которая постоянно обновляется в микроучастках вблизи поверхности электроосаждаемого металла и одновременно испытывает внешнее силовое воздействие, должны проявиться следующие особенности осадка. Во-первых, конфигурация сформированного осадка должна иметь анизотропную форму, вытянутую в направлении силового воздействия. И, во-вторых, морфология поверхности такого осадка должна быть более сглаженной, а его поверхность иметь меньшую шероховатость по сравнению с осадком, электроосажденным в обычных условиях.

Формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшение шероховатости и сглаживание морфологии их поверхности под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации, будут служить доказательством достоверности рассматриваемого явления.

Материалы и методы исследования

Незначительное внешнее силовое воздействие на электроосаждаемый металл параллельно

фронту кристаллизации обеспечивали с помощью центробежной установки, описанной в работе [39]. В установке предусмотрен подвод постоянного тока к вращающимся электрохимическим ячейкам центрифуги, а блок управления установкой оснащен датчиком числа оборотов ротора центрифуги. Установка обеспечивала действие центробежной силы, пропорциональной нормальному ускорению kg (где k – коэффициент перегрузки) в интервале значений от 1 до 1256 g (что соответствовало числу оборотов ротора центрифуги в минуту от 0 до 3000 об/мин) [39].

Для проверки вышеизложенной идеи были разработаны и изготовлены электрохимические ячейки с перегородкой между катодом и анодом, имеющей горизонтальную щель в верхней ее части (рис. 1). Наличие между катодом и анодом такой перегородки с щелью и использование электролита с низкой рассеивающей способностью обеспечивали формирование на катоде при электроосаждении небольшого по размеру осадка металла.

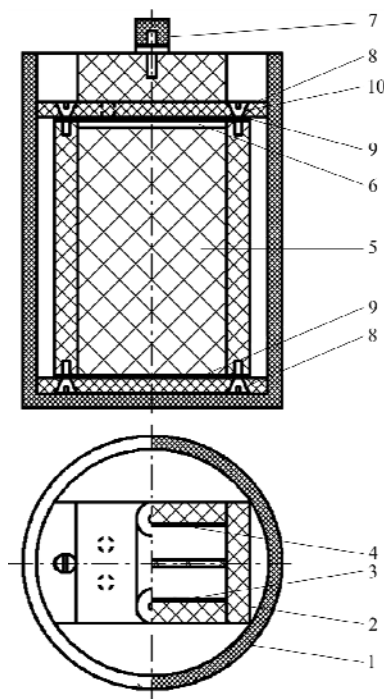


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки с перегородкой между катодом и анодом, имеющей щель: 1 – стакан центрифуги; 2 – ячейка; 3 – катод; 4 – анод; 5 – перегородка; 6 – щель в перегородке; 7 – клеммы токоподвода; 8 – крышка ячейки; 9 – резиновые герметизирующие прокладки; 10 – винты крепления.

Конструктивные особенности электрохимических ячеек полностью исключили возможность движения электролита относительно катода в процессе электроосаждения металла. При работе центрифуги ячейка вращалась вместе с ротором, находясь в горизонтальном положении. Катод закрепляли на стенке ячейки параллельно ее оси,

поэтому при вращении ячейки катод располагался параллельно радиусу ротора. Так как центробежная сила при вращении всегда направлена по радиусу ротора от центра окружности, то при таком расположении катода обеспечивалось внешнее силовое воздействие на электроосаждаемый металл параллельно фронту кристаллизации.

В качестве модельного металла выбрали цинк, который электроосаждали в электролите следующего состава: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 450 г/л и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 30 г/л. Выбор этого электролита обусловлен тем, что его рассеивающая способность составляет, по данным [40], всего 24%. Результаты испытаний этого электролита на ячейке Херринга-Блюма подтвердили его низкую рассеивающую способность (24%) при плотности тока $8,0 \text{ А/дм}^2$, температуре 20°C и кислотности электролита 4,0 рН. Поэтому осадки цинка толщиной 10 мкм получали при указанном режиме, что вполне отвечало условиям реализации вышеизложенной идеи. Размеры электродов и объем ячейки обеспечивали объемную плотность тока в ней не более 1 А/дм^2 , чтобы избежать нагрева электролита в процессе электроосаждения.

Конфигурацию осадков и морфологию их поверхности изучали с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-106И, работающего в режиме получения изображения во вторичных электронах. Предельное остаточное давление в колонне микроскопа (в области пушки) не превышало $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$, ток пушки составлял 98 мА. Исследование шероховатости осадков выполняли с применением профилографа-профилометра 252 путем определения величины R_a и построения профилограмм (горизонтальное увеличение составляло $\times 50$, вертикальное – $\times 200$).

Результаты эксперимента и их обсуждение

В результате выполненных исследований установили, что цинковые осадки, полученные при обычных условиях, то есть при $k = 1$, в электролите с низкой рассеивающей способностью имеют конфигурацию эллипса. Например, на рис. 2а показан эллипсообразный осадок, слегка вытянутый в горизонтальном направлении пропорционально горизонтальной щели в перегородке между катодом и анодом. Такая конфигурация осадка была вполне прогнозируемой, и она обусловлена условиями эксперимента.

Характерной особенностью осадков цинка, электроосажденных в отсутствие внешнего силового воздействия, явилась неоднородность их морфологии поверхности. Так, центральная часть осадка состояла из глобулярных образова-

ний, имеющих разветвленную лепестково-дендритную морфологию (рис. 2б). В отличие от центральной периферийная часть осадка характеризовалась более дисперсной морфологией. Следует при этом отметить, что как центральная, так и периферийная части осадка имели одинаковое морфологическое строение.

Результаты определения шероховатости различных частей осадка показали, что центральная часть осадка имела большую шероховатость, чем периферийная. Так, если среднее значение величины R_a в центральной части осадка составляло 3,75 мкм, то на периферийной его части – 2,01 мкм, то есть примерно в два раза меньше. Профилограммы этих частей осадка также свидетельствовали о том, что шероховатость центральной части осадка (рис. 3а) значительно больше по сравнению с шероховатостью его периферийной части (рис. 3б).

Воздействие внешней силой небольшой величины параллельно фронту кристаллизации в процессе электроосаждения цинковых осадков приводило к значительному уменьшению их шероховатости. Причем шероховатость таких осадков была практически равномерной по всей их площади, профилограммы были более сглаженными (рис. 3в), а среднее значение величины R_a составляло всего 0,58 мкм.

Действительно, как видно из рис. 4а, конфигурация цинкового осадка, электроосажденного в условиях внешнего силового влияния параллельно фронту кристаллизации, имела анизотропную форму, вытянутую в направлении действия силы. Морфология поверхности такого осадка характеризовалась сглаженными формами, имеющими более пологие края (рис. 4б). Отличительным признаком осадков, электроосажденных при влиянии внешней силы, явилась однородность морфологии поверхности по всей их площади.

Обнаруженные эффекты в изменении конфигурации, шероховатости и морфологии поверхности осадков при внешнем силовом воздействии были также подтверждены при электроосаждении кадмия в сернокислном электролите с низкой рассеивающей способностью (28%).

Формирование анизотропной конфигурации осадка в направлении действия внешней силы, сглаживание его морфологии поверхности и уменьшение шероховатости при внешнем силовом воздействии в процессе электроосаждения можно объяснить на основании выдвинутой концепции прохождения электроосаждаемыми металлами стадии жидкого состояния [20–25]. Действительно, в связи с очень быстрым протеканием акта взрывного роста (примерно 10^{-7} с), в течение которого образуются в среднем 40–60 атомов [23, 25], последние не успевают сформир-

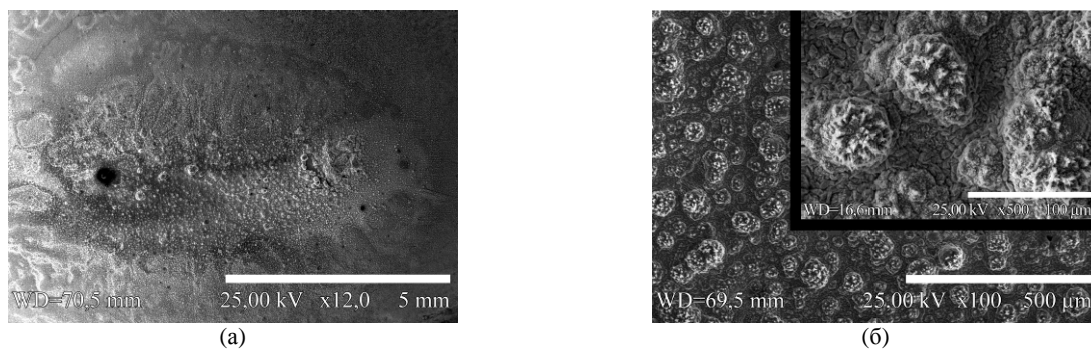


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения осадка электроосажденного цинка, полученного при обычных условиях ($k = 1$): (а) – общий вид осадка; (б) – морфология поверхности его центральной части.

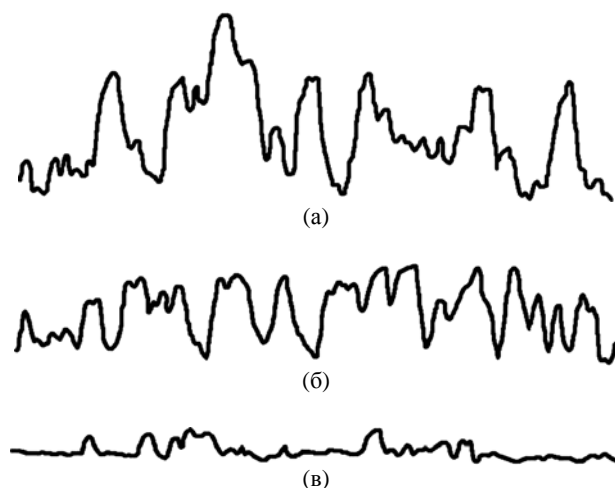


Рис. 3. Профилотграммы цинковых осадков: (а) – профилотграмма центральной части осадка, полученного в обычных условиях; (б) – профилотграмма периферийной части осадка, полученного в обычных условиях; (в) – профилотграмма осадка, полученного при внешнем силовом воздействии в процессе электроосаждения.

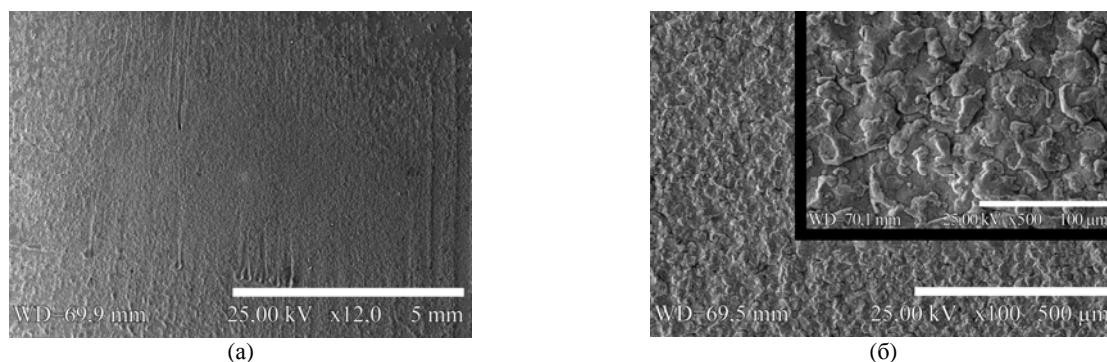


Рис. 4. Растровые электронно-микроскопические изображения осадка электроосажденного цинка, полученного при внешнем силовом влиянии параллельно фронту кристаллизации ($k = 1256$): (а) – общий вид осадка; (б) – морфология поверхности осадка; сила направлена сверху вниз.

ровать структуру с дальним порядком в их расположении. Множество жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи поверхности катода или растущего осадка, представляют собой жидкую фазу электроосаждаемого металла, находящуюся в сильно переохлажденном состоянии [23, 25].

Поскольку при электроосаждении металла процесс образования таких кластеров атомов происходит непрерывно, то они, испытывая внешнее силовое воздействие, объединяются в более крупные образования, деформируются и перемещаются в направлении действия силы. Затвердевая с очень большой скоростью, эти

образования атомов формируют в результате перемещения и деформации анизотропную конфигурацию осадка электроосаждаемого металла с уменьшенной шероховатостью и сглаженной морфологией его поверхности.

Если принять, что фазообразование металла при электроосаждении происходит путем «встраивания» в его кристаллическую решетку ионов из водного раствора или атомов, образующихся на его поверхности [3–10], то есть без участия промежуточной жидкой фазы, то наблюдаемых эффектов не существовало бы. Это объясняется тем, что величина внешнего силового воздействия (в данном случае центробеж-

ной силы) явно недостаточна, чтобы пластически деформировать твердые поверхностные слои электроосаждаемого металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшение шероховатости и сглаживание морфологии их поверхности под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации, доказывают существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунова К.М. *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. 1971, **16**(6), 643–649.
2. Girin O.B., Proshenko Yu.O. In: *Value-Addition Metallurgy*, Cho W.D., Sohn H.Y. Eds. Warrendale, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, p. 277–283.
3. Brandes H., Volmer M. *Z Phys Chem*. 1931, **155**(6), 466–470.
4. Странский И.Н., Каишев Р. *Успехи физических наук*. 1939, **21**(4), 408–465.
5. Горбунова К.М., Данков П.Д. *ДАН СССР*. 1945, **48**(1), 15–18.
6. Горбунова К.М., Данков П.Д. *Успехи химии*. 1948, **17**(6), 710–732.
7. Lorenz W. *Z Phys Chem*. 1953, **202**(3–4), 275–291.
8. Vermilyea D.A. *J Chem Phys*. 1956, **25**(6), 1254–1263.
9. Gerischer H. *Z Phys Chem*. 1958, **62**(3), 256–264.
10. Mehl W., Vockris J.O.M. *Can J Chem*. 1959, **37**(2), 190–204.
11. Скорчеллетти В.В. *Теоретическая электрохимия*. Л.: Химия, 1974. 568 с.
12. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. *Теоретическая электрохимия*. Л.: Химия, 1981. 423 с.
13. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, 2006. 672 с.
15. Milchev A. *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 265 p.
16. Paunovic M., Schlesinger M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006. 375 p.
17. Исаев В.А. *Электрохимическое фазообразование*. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 124 с.
18. Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J. *Electrochemical Phase Formation and Growth*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 408 p.
19. Gamburg Yu.D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York: Springer Science, 2011. 378 p.
20. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. *Журнал физической химии*. 1988, **62**(5), 1347–1349.
21. Girin O.B. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits. In: *Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits*, Merchant H.D. Ed. Warrendale, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, p. 61–75.
22. Girin O.B. *J Electron Mater*. 1995, **24**(8), 947–953.
23. Girin O.B. In: *Materials Development and Processing*, Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. Eds. Weinheim, WILEY-VCH, 2000, **8**, p. 183–188.
24. Girin O.B. In: *Materials Development and Processing*, Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. Eds. Weinheim, WILEY-VCH, 2000, **8**, p. 189–194.
25. Гирин О.Б., Хлынцев В.П. *ЭОМ*. 2000, (3), 13–18.
26. Girin O.B. *The Adv Sci J*. 2011, (3), 11–16.
27. Girin O.B. *Int J Mater Sci*. 2012, **2**(4), 108–118.
28. Girin O.B. *The Adv Sci J*. 2011, (4), 51–58.
29. Girin O.B. *Amer J Mater Sci*. 2014, **4**(3), 150–158.
30. Girin O.B. *JOM*. 2003, **55**(11), 284.
31. Girin O.B. In: *Proc. of the 5th Int. Sci. Forum AFES*. Paris, Int. Acad. of Engn, 2004, 142–147.
32. Girin O.B. *Mater Sci Forum*. 2007, **561–565**, 2369–2372.
33. Girin O.B. In: *Proc. of the 6th Int. Sci. Forum AFES*. Hong Kong, Int. Acad. of Engn, 2005, 101–103.
34. Girin O.B. *JOM*. 2004, **56**(11), 291.
35. Girin O.B. *Defect Diffus. Forum*. 2010, **303–304**, 99–105.
36. Girin O.B. *Proc. of the 7th Int. Sci. Forum AFES "DAVOS FORUM"*. Davos, Int. Acad. of Engn, 2006, 76–81.
37. Girin O.B. *Chem Mater Eng*. 2014, **2**(5), 119–126.
38. Смирнов А.Н., Макулов С.Л., Сафонов В.М., Цупрун А.Ю. *Крупный слиток*. Донецк: Донецкий НТУ, 2009. 278 с.
39. Гирин О.Б., Захаров И.Д. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011, (5/5), 4–7.
40. Ямпольский А.М., Ильин В.А. *Краткий справочник гальванотехника*. Л.: Машиностроение, 1981. 269 с.

Поступила 11.06.15

Summary

A brief overview of the current state of the issue of the electrolytic crystal growth is given. A new concept of a phase formation in electrodeposited metals is articulated. Earlier experimental findings by the author are presented that prove the existence of the phenomenon of phase formation in electrodeposited metals via a liquid state stage. The general idea of this study was that the fundamental distinction between solid and liquid metal state consists in the difference in the metal respective capacity to change its shape and structure when exposed to a relatively small external force. With a view to further verify the existence of the phenomenon in point, a set of experiments was carried out to confirm the predicted structural features in metals exposed to a minor external force during electrodeposition. This part of the research presents the results of structure examination in metals electrodeposited under the action of an external force directed in parallel to the crystallization front. Occurrence of an anisotropic pattern of deposits of electrodeposited metals, smoothing out of the deposits surface morphology and reduction in their roughness arising from an exposure to a minor external force parallel to the crystallization front have been established. The obtained experimental results prove the existence of the phenomenon of phase formation in electrodeposited metals via a liquid state stage.

Keywords: phase formation, electrodeposited metal, liquid state, external force, surface morphology, roughness.