

# Новые доказательства существования явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. Часть 2

О. Б. Гирин

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

Обсуждается явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. С целью дальнейшей проверки существования указанного явления выполнен комплекс экспериментов по выявлению предсказанных особенностей структуры металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию незначительной величины. Во второй части работы представлены результаты структурных исследований металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Установлено измельчение внутрикристаллической структуры и морфологии поверхности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации. Полученные экспериментальные результаты доказывают существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

*Ключевые слова: фазообразование, электроосаждаемый металл, жидкое состояние, внешняя сила, внутрикристаллическая структура, морфология поверхности.*

УДК 669.268

## ВВЕДЕНИЕ

В первой части работы выполнены эксперименты по выявлению структурных особенностей металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию незначительной величины параллельно фронту кристаллизации. Было установлено, что под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации, происходят формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшение шероховатости и сглаживание морфологии их поверхности. Полученные экспериментальные результаты явились одним из доказательств существования явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния, обнаруженного нами ранее [1–6].

Интересно было выявить изменение характеристик структуры электроосаждаемых металлов при влиянии внешней силы перпендикулярно фронту кристаллизации. Этот интерес обусловлен тем, что ранее было установлено, что силовое воздействие незначительной величины перпендикулярно фронту кристаллизации приводило к подавлению или усилению кристаллографической текстуры в электроосаждаемых металлах в зависимости от направления внешней силы относительно оси текстуры [7]. Поскольку для изменения текстуры в металлах, находящихся в твердом состоянии, требуются значительные внешние усилия [8], то обнаруженный эффект не

может быть объяснен иначе как наличием промежуточной жидкой фазы электроосаждаемого металла, затвердевающей при температуре осаждения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ

### *Идея эксперимента*

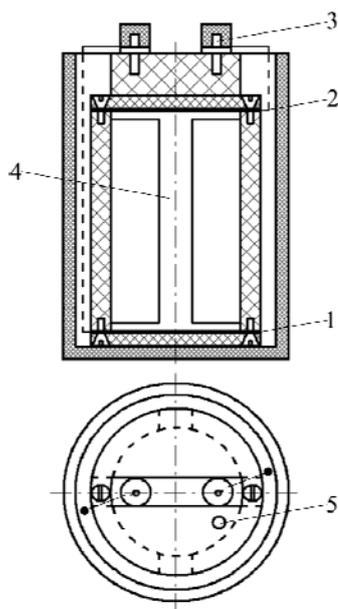
Известно, что при воздействии на металл, затвердевающий из жидкого состояния, внешней силой перпендикулярно фронту кристаллизации (так называемое литье под давлением) его структура значительно измельчается [9–11]. Поэтому если воздействовать на электроосаждаемый металл внешней силой незначительной величины перпендикулярно фронту кристаллизации, то в случае справедливости обсуждаемого явления следует ожидать измельчения как внутрикристаллической структуры металла, так и зеренных агрегатов, формирующих его морфологию поверхности.

По этой причине доказательством существования обсуждаемого явления будет измельчение внутрикристаллической структуры и морфологии поверхности металла, электроосаждаемого при незначительном внешнем силовом влиянии перпендикулярно фронту кристаллизации.

### *Материалы и методы исследования*

Учитывая, что предполагаемые эффекты должны проявиться при незначительных значе-

ниях внешней силы, в качестве последней использовали центробежную силу, как и в предыдущих экспериментах (см. часть 1). Значение перегрузки изменяли ступенчато от 1 до 1256 g, что соответствовало угловой скорости ротора от 0 до 3000 об/мин. С целью реализации вышеизложенной идеи разработали и изготовили электрохимические ячейки, в которых полностью была исключена возможность движения электролита относительно катода в процессе электроосаждения металла (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема электрохимической ячейки: 1 — катод; 2 — анод; 3 — токоподвод; 4 — ребро жесткости; 5 — отверстие для заправки ячейки электролитом.

При работе центрифуги ячейки вращались вместе с ротором, находясь в горизонтальном положении. Катод закрепляли на дне ячейки перпендикулярно ее оси (рис. 1), поэтому при вращении ячейки он располагался перпендикулярно радиусу ротора. Так как центробежная сила при вращении всегда направлена по радиусу ротора от центра окружности, то при таком расположении катода обеспечивалось силовое воздействие на электроосаждаемый металл перпендикулярно фронту кристаллизации. Расстояние от оси вращения центрифуги до поверхности катода в электрохимической ячейке (то есть радиус вращения) составляло  $12,5 \cdot 10^{-2}$  м, а расстояние между электродами —  $5 \cdot 10^{-2}$  м.

Чтобы исключить влияние водорода на структуру осадков, образующихся в поле центробежной силы, исследования проводили на электроосаждаемых образцах меди и никеля при выходе металла по току 99,5–100% (таблица).

Толщина осадков электроосажденных металлов составляла 10 мкм. Чтобы избежать уменьшения концентрации ионов металла в электролитах в течение электроосаждения, использовали

растворимые аноды. Для предотвращения питтингообразования при длительном электроосаждении никеля в электролит добавляли лаурилсульфат натрия в количестве 0,1 г/л. В качестве катода использовали тонкие пластины никеля (при осаждении меди) и меди (в случае осаждения никеля).

Внутрикристаллическую структуру электроосажденных металлов оценивали по величине субзерен (или блоков мозаики). Выбор этой характеристики структуры обусловлен тем, что субзерна металлов представляют собой области зерен с идеальной кристаллической решеткой, то есть области зерен, в пределах которых атомные плоскости параллельны. Поэтому малейшее измельчение структуры металла проявляется прежде всего в уменьшении величины его субзерен.

Предварительными экспериментами установили, что кристаллографическая текстура меди и никеля, электроосажденных при исследуемых режимах, описывается аксиальными ориентировками [110] и [210]+[221] соответственно [7]. Учитывая эффект структурной неоднородности текстурованных электроосажденных металлов [12–14], использовали величины субзерен, относящихся к беспорядочному (или хаотичному) компоненту текстуры.

Дифрактометрический анализ проводили, используя способ [15], на модернизированном рентгеновском аппарате ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении ( $U = 30$  кВ,  $I = 20$  мА). Величину субзерен беспорядочно ориентированных кристаллитов определяли путем анализа дифракционной картины, полученной при рентгено съемке образца, установленного в держателе гониометра осью текстуры перпендикулярно его оси [15]. При этом использовали метод аппроксимации формы дифракционных максимумов двух порядков отражения от плоскости (111). Эталон служили спрессованные до монолитного состояния и отожженные порошки меди или никеля, в которых отсутствовали эффекты текстуры и экстинкции.

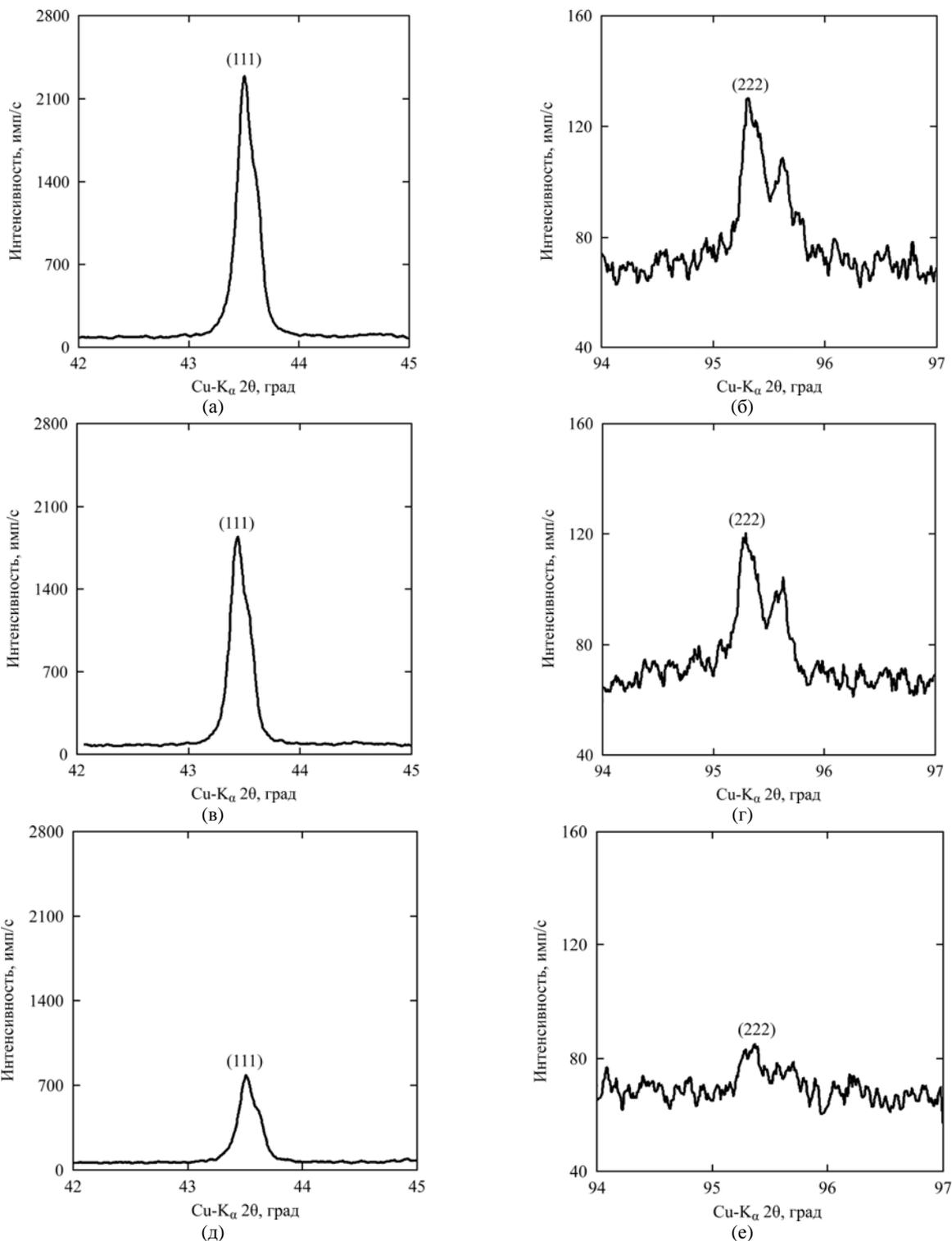
Морфологию поверхности осадков электроосажденных металлов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (РЭМ-106И) с использованием режима формирования изображения во вторичных электронах.

#### *Результаты эксперимента и их обсуждение*

В результате выполненных исследований установили измельчение структуры металлов, электроосаждаемых при влиянии внешней силы незначительной величины перпендикулярно фронту кристаллизации. Так, из рис. 2 видно, что с увеличением перегрузки от 1 до 1256 g интен-

## Состав электролитов и режимы осаждения металлов

Металл	Состав электролита, г/л	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Выход металла по току, %
Cu	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O – 250 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 50	25	1	100
Ni	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 330 NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O – 50 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 35 C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COONa – 0,1	25	1	99,5



**Рис. 2.** Кривые распределения интенсивности в дифракционных рентгеновских максимумах (111) – (а, в, д) и (222) – (б, г, е) медных осадков, электроосажденных при внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации с перегрузкой 1 г (а, б) – исходное состояние, 35 г (в, г) и 1256 г (д, е).

сивность дифракционных рентгеновских максимумов (111) и (222) электроосаждаемой меди значительно снижалась, а их уширение – увеличивалось. При этом существенное снижение интенсивности и увеличение ширины максимумов наблюдалось уже при минимально используемом значении перегрузки (35 g) (рис. 2в и г), что соответствовало угловой скорости ротора всего 500 об/мин. Дальнейший рост перегрузки вплоть до 1256 g (3000 об/мин) также приводил к ослаблению интенсивности и уширению рентгеновских максимумов (рис. 2д и е).

Количественная оценка дисперсности субзерен медных осадков показала существенное уменьшение их величины (от 388 до 246 нм) при увеличении перегрузки с 1 до 35 g. Последующее увеличение перегрузки до 1256 g также сопровождалось дальнейшим измельчением структуры (до 93 нм).

Измельчение внутрикристаллической структуры меди, электроосаждаемой при внешнем силовом влиянии, полностью коррелировало с изменением ее морфологии поверхности (рис. 3). Так, если в исходном состоянии, то есть при 1 g, морфология поверхности меди характеризовалась гранными формами и средний размер зеренных агрегатов составлял примерно 10 мкм (рис. 3а), то незначительное силовое воздействие (35 g) на формирующийся медный электроосадок приводило к измельчению поверхностных образований примерно на порядок величины и приобретению ими признаков сферической формы (рис. 3б). Последующее увеличение перегрузки до максимального значения (1256 g) сопровождалось дальнейшим измельчением структуры и возникновением сильнодеформированных бесформенных поверхностных образований (рис. 3в).

Аналогичное изменение структуры с увеличением перегрузки при внешнем силовом воздействии наблюдалось и для электроосажденного никеля. Действительно, как следует из рис. 4, рост значений внешней силы, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации, приводил к измельчению морфологии поверхности никелевых электроосадков. Причем наиболее существенное уменьшение размеров поверхностных образований зафиксировано при силовом влиянии с минимальной используемой перегрузкой, равной всего 35 g (рис. 4б). Дальнейшее же увеличение значений внешнего воздействия (вплоть до перегрузки 1256 g) сопровождалось незначительным измельчением зеренных агрегатов (рис. 4в).

Особенности в морфологии поверхности никелевых электроосадков, полученных при внешнем силовом влиянии перпендикулярно фронту

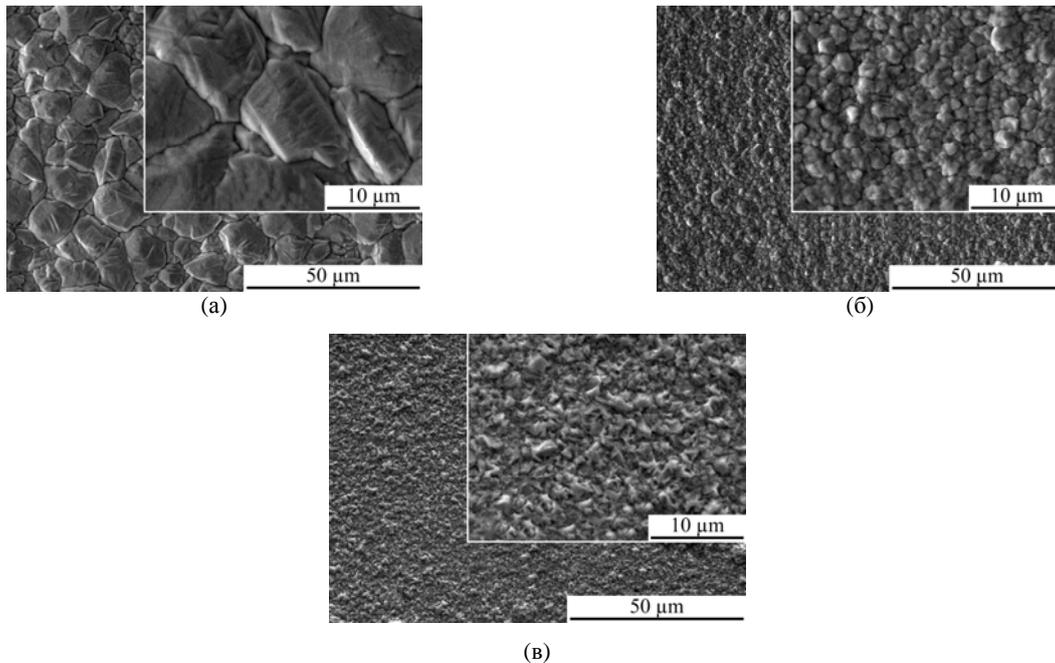
кристаллизации, подтверждаются экспериментальными данными по изучению их внутрикристаллической структуры. Как свидетельствует рис. 5, рост величины внешней силы приводил как к уширению дифракционных рентгеновских максимумов (111) и (222) электроосажденного никеля, так и к снижению их интенсивности. Причем эффекты уширения и ослабления рентгеновских максимумов отчетливо проявлялись уже при наименьшей применяемой перегрузке (35 g).

Как показали экспериментальные данные, наибольшее измельчение внутрикристаллической структуры никелевых осадков (с 96 до 67 нм) наблюдалось с увеличением перегрузки с 1 до 35 g. Дальнейшее же увеличение перегрузки вплоть до 1256 g также сопровождалось измельчением структуры, однако уменьшение величины субзерен при этом не превышало 20%.

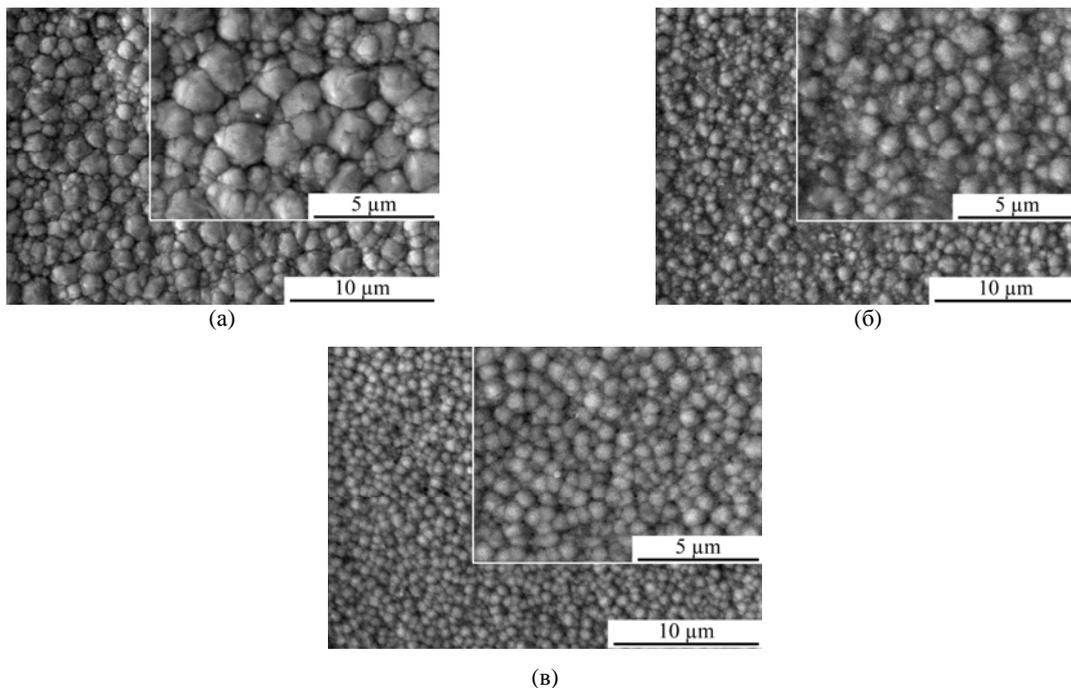
Следует отметить, что полученные результаты соответствуют экспериментальным данным работ [16, 17], в которых наблюдали измельчение внутрикристаллической структуры [16] и морфологии поверхности [17] электроосаждаемых никелевых осадков с увеличением перегрузки при действии центробежной силы перпендикулярно фронту кристаллизации. В работе [17] формирование мелкозернистой структуры никеля, электроосаждаемого при действии центробежной силы, объяснялось усилением транспорта ионов к поверхности катода, в результате чего увеличивалась скорость зародышеобразования. Однако этот механизм измельчения структуры электроосаждаемых металлов представляется маловероятным, поскольку воздействие центробежной силы на ион металла, находящийся в электролите, пренебрежимо мало из-за ничтожной массы иона.

Предположим, что структура металла измельчается в процессе электроосаждения под действием внешней силы без участия промежуточной жидкой фазы. Тогда оценим значение внешнего силового воздействия, необходимого для измельчения структуры электроосаждаемого металла, находящегося в твердом состоянии. Известно, что для измельчения структуры твердого металлического материала требуются значительные внешние усилия, способные обеспечить возникновение в нем напряжения сжатия, достаточного для протекания пластической деформации. Напряжение, необходимое для начала пластической деформации материала, оценивается как предел текучести [18]. Согласно данным [19], предел текучести меди составляет 62 МПа и никеля – 83 МПа.

Определим величину напряжения сжатия  $\sigma$ , приводящего к измельчению структуры металла,



**Рис. 3.** Растровые электронно-микроскопические изображения медных осадков, электроосажденных при влиянии внешней силы, пропорциональной перегрузке 1 г (а) – исходное состояние, 35 г (б) и 1256 г (в). Сила направлена перпендикулярно фронту кристаллизации.



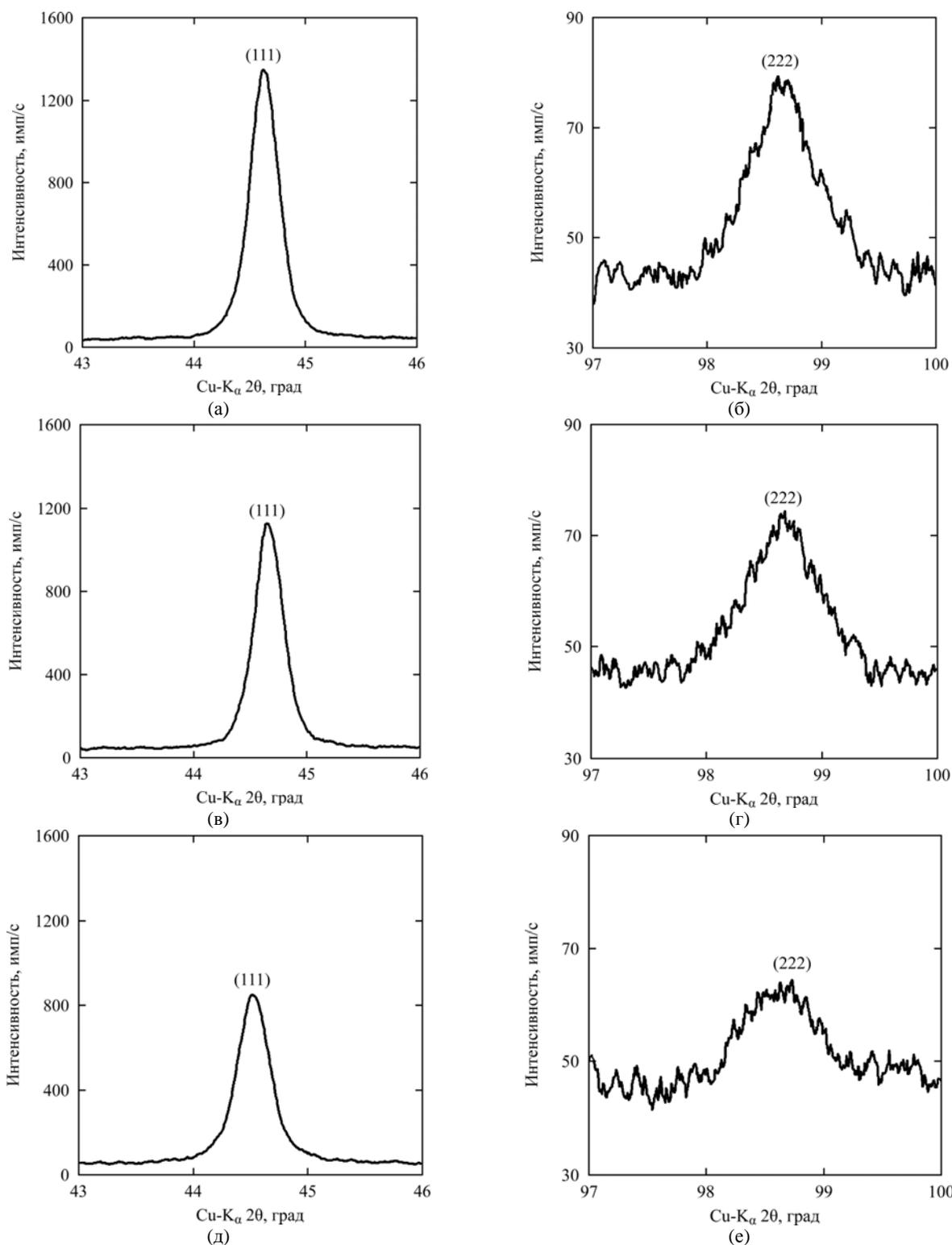
**Рис. 4.** Растровые электронно-микроскопические изображения никелевых осадков, электроосажденных при влиянии внешней силы, пропорциональной перегрузке 1 г (а) – исходное состояние, 35 г (б) и 1256 г (в). Сила направлена перпендикулярно фронту кристаллизации.

электроосаждаемого при влиянии внешней (в данном случае центробежной) силы. В результате несложных преобразований получим:  $\sigma = \gamma \cdot h \cdot k \cdot g$ , где  $\gamma$  – плотность электролита,  $\text{кг/м}^3$ ;  $h$  – высота столба электролита над осадком, м;  $k$  – коэффициент перегрузки;  $g$  – ускорение свободного падения, равное  $9,81 \text{ м/с}^2$ .

Значения  $\gamma$  для применяемых электролитов меднения и никелирования составляют  $1,165 \cdot 10^3$  и  $1,215 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  соответственно. Величины  $h$  и  $k$  равны соответственно  $5 \cdot 10^{-2}$  м и 35 м. Подстав-

ля вышеуказанные значения в полученное соотношение, находим  $\sigma = 0,020 \text{ МПа}$  для электроосаждаемой меди и  $\sigma = 0,021 \text{ МПа}$  для электроосаждаемого никеля. Эти значения напряжения несоизмеримы по величине с вышеуказанными значениями пределов текучести меди и никеля.

Даже если принять максимальное значение коэффициента перегрузки, достигнутое в выполненных экспериментах ( $k = 1256$ ), то напряжение, создаваемое центробежной силой в электроосаждаемых осадках меди и никеля, составит



**Рис. 5.** Кривые распределения интенсивности в дифракционных рентгеновских максимумах (111) – (а, в, д) и (222) – (б, г, е) никелевых осадков, электроосажденных при внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации с перегрузкой 1 г (а, б) – исходное состояние, 35 г (в, г) и 1256 г (д, е).

0,717 и 0,748 МПа соответственно. Эти значения напряжений составляют всего лишь один процент от вышеуказанных значений предела текучести металлов, что явно недостаточно для начала пластической деформации твердых исследуемых электроосадков. Следовательно, измельчение структуры металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздей-

ствии перпендикулярно фронту кристаллизации, нельзя объяснить пластическим деформированием металлов, находящихся в твердом состоянии.

Чтобы убедиться в справедливости выдвигаемой концепции прохождения электроосаждаемыми металлами стадии жидкого состояния, провели следующие модельные эксперименты. Образцы меди и никеля электроосаждали в

обычных условиях (то есть при перегрузке 1 g). Затем эти образцы помещали в ячейку с электролитом и подвергали воздействию центробежной силы максимальной величины (при перегрузке 1256 g) без включения тока осаждения. В этих случаях центробежная сила воздействовала на твердый медный или никелевый осадок уже после процесса электроосаждения. Сравнение исходных и подвергнутых силовому воздействию образцов не выявило различий.

Обнаруженный эффект измельчения структуры металла, электроосаждаемого при внешнем силовом воздействии, можно объяснить увеличением числа центров кристаллизации при затвердевании жидкой фазы металла, вызванным приложенным давлением. Известно, что критический размер зародыша твердой фазы, формирующийся при затвердевании металлической жидкости, обратно пропорционален повышению внешнего давления [9]. Поэтому увеличение значений внешнего давления должно приводить к уменьшению размера зародышей твердой фазы и, следовательно, к измельчению структуры электроосаждаемого металла, затвердевающего из жидкого состояния, что и наблюдали экспериментально.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных экспериментов установлено измельчение внутрикристаллической структуры и морфологии поверхности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации. Полученные экспериментальные результаты доказывают существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. *Журнал физической химии*. 1988, **62**(5), 1347–1349.
2. Girin O.B. *Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits*. Ed. Merchant H.D. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. p. 61–75.
3. Girin O.B. *J Electron Mater*. 1995, **24**(8), 947–953.
4. Girin O.B. *Materials Development and Processing*. Eds Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. Weinheim: WILEY-VCH, 2000, **8**, p. 183–188. doi: 10.1002/3527607277.ch30
5. Girin O.B. *Materials Development and Processing*. Eds. Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. Weinheim: WILEY-VCH, 2000, **8**, p. 189–194. doi: 10.1002/3527607277.ch31

6. Гирин О.Б., Хлынцев В.П. *ЭОМ*. 2000, (3), 13–18.
7. Girin O.B. *Amer J Mater Sci*. 2014, **4**(3), 150–158.
8. Вассерман Г., Гревен И. *Текстуры металлических материалов*. М.: Металлургия, 1969. 654 с.
9. Батышев А.И. *Кристаллизация металлов и сплавов под давлением*. М.: Металлургия, 1990. 144 с.
10. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. *Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов*. М.: Металлургия, 1995. 272 с.
11. Смирнов А.Н., Пилюшенко В.Л., Момот С.В., Амитан В.Н. *Затвердевание металлического расплава при внешних воздействиях*. Донецк: ВИК, 2002. 169 с.
12. Гирин О.Б. *Известия АН СССР. Металлы*. 1988, (5), 122–123.
13. Гирин О.Б. *Известия АН СССР. Металлы*. 1990, (5), 113–119.
14. Girin O.B., Proshenko Yu.O., Kalinushkin E.P. *Textures and Microstructures*. 2000, **34**(2–3), 171–179.
15. Гирин О.Б. *Способ рентгеновского дифрактометрического анализа поликристаллических материалов с аксиальной текстурой*. РФ пат. 1509697, 1989. Бюл. № 35, 3 с.
16. Liu T., Guo Z.C., Wang Z., Wang M.Y. *Appl Surf Sci*. 2010, **256**, 6634–6640.
17. Liu T., Guo Z.C., Wang Z., Wang M.Y. *Int J Miner Metall Mater*. 2011, **18**(1), 59–65.
18. Золоторевский В.С. *Механические свойства металлов*. М.: Металлургия, 1983. 352 с.
19. *ASM Metals Reference Book*. Ed.M. Baucio. Materials Park: ASM International, 1997. 614 p.

Поступила 11.06.15

#### Summary

The paper deals with discussion of the existence of the phenomenon of phase formation via a liquid state stage in electrodeposited metals. With a view to further verification of 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. The paper presents results of the structure examination in metals electrodeposited under exposure to an external force directed normally to the crystallization front. Refinement of the intracrystalline structure and of the surface morphology of metals electrodeposited under conditions mentioned above has been established. The obtained experimental results prove the existence of the phenomenon of the phase formation via a liquid state stage in electrodeposited metals.

*Keywords: phase formation, electrodeposited metal, liquid state, external force, intra-crystalline structure, surface morphology.*