

Новые доказательства существования явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. Часть 3

О. Б. Гирин

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

Представлены результаты структурных исследований металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы, направленной перпендикулярно или под углом к фронту кристаллизации. Установлено увеличение плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах при влиянии внешней силы незначительной величины, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Открыто пластическое деформирование поверхностных слоев электроосаждаемых металлов твердыми частицами, перемещающимися под действием внешней силы незначительной величины, направленной под углом к фронту кристаллизации. Обнаружено наличие отпечатков твердых частиц с изображением их конфигурации и морфологии в местах отслаивания от поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом влиянии под углом к фронту кристаллизации. Доказано существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

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

УДК 669.268

ВВЕДЕНИЕ

В первых двух частях данной работы выполнен комплекс экспериментов по выявлению структурных особенностей металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы незначительной величины. Силовое воздействие на электроосаждаемый металл было направлено как параллельно, так и перпендикулярно фронту кристаллизации. Был обнаружен ряд эффектов в изменении структурных характеристик металлов, доказывающих существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния, установленного нами ранее [1–6]. Так, было выявлено измельчение внутрикристаллической структуры и морфологии поверхности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации. При влиянии же внешней силы незначительной величины, направленной параллельно фронту кристаллизации, были обнаружены формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшение шероховатости и сглаживание морфологии их поверхности.

Для подтверждения существующего явления возникла потребность продолжить эксперименты по установлению особенностей структуры металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию перпендикулярно фронту кристаллизации. Кроме того, ожидалось, что анализ результатов струк-

турных исследований металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы, направленной под углом к фронту кристаллизации, поможет прояснить процессы, происходящие в электроосаждаемых металлах при их фазообразовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ

Первая идея эксперимента

Известно, что затвердевание металлических сплавов под давлением приводит к повышению плотности дислокаций в них [7, 8]. Причем плотность дислокаций в литейных сплавах, затвердевающих из жидкого состояния при воздействии давления, повышается в 5–10 раз [8]. Если рассматриваемое явление справедливо, то фазообразование металлов, электроосаждаемых при влиянии внешней силы небольшой величины, должно сопровождаться увеличением плотности дислокаций в них.

Это предположение основывается на том факте, что для увеличения плотности дислокаций в металлах, находящихся в твердом состоянии, необходимо действие внешней силы значительной величины, способное вызвать пластическую деформацию [9]. Поэтому возможное повышение плотности дислокаций в металлах, электроосаждаемых при относительно слабом внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, будет служить доказательством существования обсуждаемого явления.

Материалы и методы исследования

Слабое воздействие внешней силы на электроосаждаемые металлы перпендикулярно фронту кристаллизации обеспечивали с помощью центробежной установки и электрохимических ячеек, описанных в предыдущем эксперименте (см. вторую часть работы). В качестве модельных металлов использовали осадки меди и никеля толщиной 10 мкм, электроосаждаемые при различных перегрузках от 1 (что соответствовало обычным условиям) до 872 g, приводящих к возникновению напряжения сжатия величиной всего 0,5 МПа. Как было показано во второй части работы, такая величина напряжения сжатия вовсе недостаточна для начала пластического деформирования твердого металла, а, следовательно, повышение плотности дислокаций в нем мало вероятно.

Плотность дислокаций ρ в электроосажденных металлах определяли на модернизированном рентгеновском аппарате ДРОН-3 в Cu-K_α излучении ($U = 30$ кВ, $I = 20$ мА) в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$. Поскольку исследуемые образцы были текстурованными [10], то с целью повышения достоверности экспериментальных данных плотность дислокаций определяли согласно методике [11–13] в различных текстурных компонентах, а среднее значение ρ образца рассчитывали с учетом относительной доли каждого компонента. Чтобы уменьшить геометрическое уширение дифракционных рентгеновских максимумов при отклонении образца от фокусировки по Брэггу-Брентано, образец облучали пучком рентгеновских лучей, прошедших между двумя соседними пластинками щели Соллера.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о повышении плотности дислокаций в металлах, электроосаждаемых при влиянии внешней силы незначительной величины (рис. 1). Причем слабое увеличение перегрузки (от 1 до минимальной величины 35 g) сразу приводило к увеличению среднего значения ρ в 3 раза для меди (с $2,2 \cdot 10^9$ до $6,5 \cdot 10^9$ см^{-2}) и в 2,5 раза для никеля (с $3,1 \cdot 10^{10}$ до $7,6 \cdot 10^{10}$ см^{-2}). Повышение плотности дислокаций на порядок величины наблюдалось в электроосажденных металлах уже при перегрузке 314 g (рис. 1). Так, при значении коэффициента перегрузки $k = 314$ средняя плотность дислокаций в электроосажденной меди составляла $2,4 \cdot 10^{10}$ см^{-2} , а в электроосажденном никеле – $2,8 \cdot 10^{11}$ см^{-2} .

Дальнейшее увеличение внешнего силового воздействия в процессе электроосаждения

металлов (до 872 g) также сопровождалось насыщением линейными дефектами строения их формирующейся кристаллической решетки. Однако интенсивность повышения плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах заметно снижалась. Следует отметить, что наиболее интенсивный рост значений ρ наблюдался в интервале небольших перегрузок: от 1 до 140 g (рис. 1).

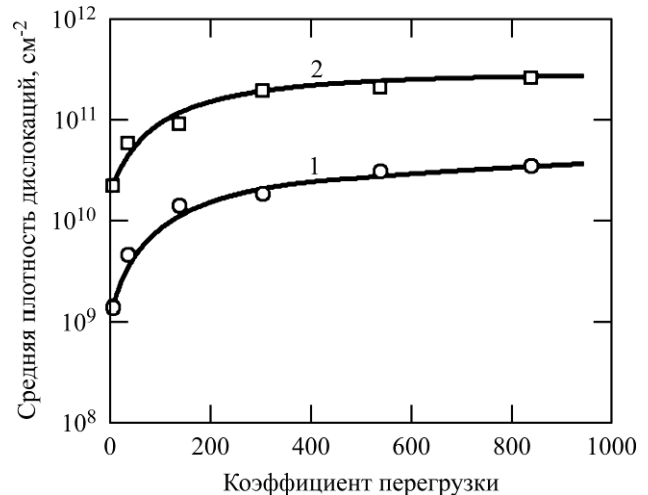


Рис. 1. Зависимость средней величины плотности дислокаций в меди (1) и никеле (2), электроосажденных при внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, от коэффициента перегрузки.

Поскольку влияние внешней силы незначительной величины на металл в процессе его электроосаждения приводит к увеличению плотности дислокаций в нем, то электроосаждаемый металл не может находиться только в твердом состоянии. Наличие промежуточной стадии жидкого состояния, через которую проходит металл в процессе электроосаждения, обуславливает его затвердевание, в ходе которого формирующаяся кристаллическая решетка насыщается линейными дефектами под действием внешней силы.

Особенностями установленного эффекта являются: (1) неоднородность плотности дислокаций в зернах, относящихся к разным компонентам кристаллографической текстуры электроосаждаемых металлов, и (2) одинаковый характер изменения плотности дислокаций в текстурных компонентах независимо от оси текстуры. Так, анализируя изменение плотности дислокаций в аксиальных компонентах [210] и [221] электроосажденного никеля и в аксиальном компоненте [110] электроосажденной меди в сочетании с изменением значений ρ в их беспорядочных компонентах, можно сделать следующие выводы. Во-первых, плотность дислокаций в аксиальных компонентах ниже плотности дислокаций в беспорядочном компоненте. Во-вторых, в многокомпонентной аксиальной текстуре плотность дислокаций в главном

текстурном компоненте меньше, чем во второстепенном. В-третьих, интенсивность насыщения кристаллической решетки зерен текстурного компонента линейными дефектами прямо пропорциональна степени его совершенства. И, в-четвертых, наиболее существенное насыщение решетки металла дислокациями (независимо от оси текстуры) происходит при незначительных перегрузках.

Последний вывод подтверждается данными работы [10], в которой была выполнена количественная оценка степени текстурованности покрытий, электроосажденных при внешнем силовом воздействии. Как свидетельствуют экспериментальные данные [10], значительное рассеяние аксиальной текстуры металлов наблюдалось при увеличении коэффициента перегрузки k от 1 до 314. При этом даже незначительное увеличение значений k (от 1 до 35) сопровождалось интенсивным рассеянием текстуры. Следовательно, одной из причин обнаруженного эффекта подавления текстуры металла, электроосаждаемого при внешнем силовом воздействии [10], являлось насыщение линейными дефектами кристаллических решеток зерен, что приводило к нарушению их преимущественной ориентировки. Другой причиной подавления текстуры, возможно, являлось измельчение зерен, что приводило к их разориентировке.

Таким образом, экспериментально установлено увеличение плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах под воздействием внешней силы незначительной величины, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Насыщение кристаллической решетки металла, электроосаждаемого при влиянии внешней силы незначительной величины, линейными дефектами, для образования которых в твердом металле требуются значительные силовые воздействия, доказывает существование обсуждаемого явления.

Вторая идея эксперимента

Если фазообразование электроосаждаемого металла действительно проходит через стадию жидкого состояния, то при воздействии на металл в процессе его затвердевания внешней силой под углом к фронту кристаллизации следует ожидать проявления следующих эффектов. Во-первых, ранее затвердевшие частицы, находясь в твердеющей металлической жидкости, при таком силовом воздействии будут перемещаться почти параллельно фронту кристаллизации, постепенно углубляясь в металлическую среду до ее затвердевания. Такие перемещения твердых частиц по поверхности твердеющего осадка приведут к пластическому деформированию его

поверхностных слоев, а именно к возникновению полос пластической деформации, проходящих через тело затвердевающих агрегатов зерен, а не по их границам (как в случае деформирования уже твердого осадка).

Во-вторых, в случае отслаивания твердой частицы от твердеющей поверхности металла, электроосаждаемого при силовом воздействии под углом к фронту кристаллизации, место соприкосновения твердой и твердеющей фаз должно сохранить изображение твердой частицы в виде отпечатка с характерными особенностями ее конфигурации и морфологии.

Возникновение полос пластической деформации, проходящих через тело зеренных агрегатов, вследствие перемещения твердых частиц по поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при влиянии внешней силы незначительной величины под углом к фронту кристаллизации, а также наличие отпечатков с изображением конфигурации и морфологии твердых частиц в местах их отслаивания от поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при таком же силовом воздействии, будут доказательствами существования обсуждаемого явления.

Материалы и методы исследования

Влияние внешней силы незначительной величины на электроосаждаемый металл под углом к фронту его кристаллизации обеспечивали путем использования центробежного оборудования, описанного в предыдущих частях данной работы. Для этого катод в электрохимической ячейке (см. рис. 1 в части 2) размещали под углом к ее оси. В этом случае внешнее силовое воздействие на электроосаждаемый металл осуществлялось не строго перпендикулярно фронту кристаллизации, а под некоторым углом к нему. Такое незначительное силовое воздействие твердых частиц на электроосаждаемый металл при условии его фазообразования без участия промежуточной жидкой фазы не должно было приводить к пластическому деформированию его поверхностных слоев.

В качестве модельного электроосаждаемого металла выбрали никель, учитывая тот факт, что этот металл характеризуется наибольшим значением предела текучести из всех исследуемых металлов. Условия электроосаждения никеля и методика электронно-микроскопических исследований морфологии поверхности электроосадков представлены в предыдущих частях данной работы.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как свидетельствуют результаты выполненных экспериментов, незначительное силовое

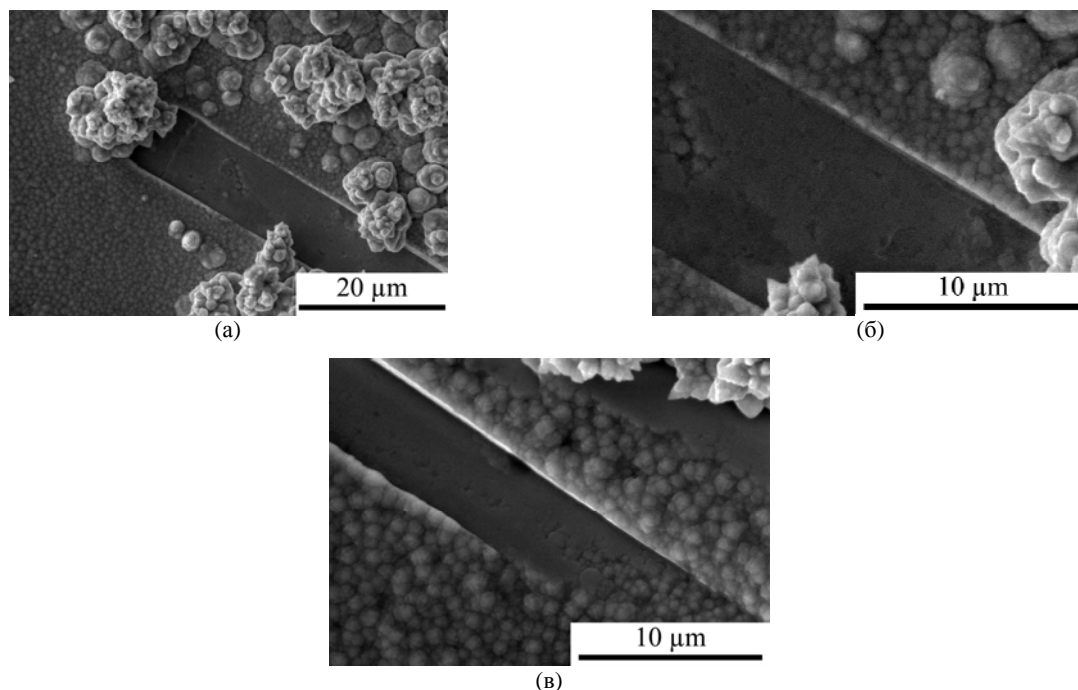


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения никелевого осадка, демонстрирующие полосу пластической деформации его поверхностных слоев. Сила направлена под углом к фронту кристаллизации ($k = 872$); изображения завершающей (а), промежуточной (б) и начальной (в) частей полосы деформации.

воздействие на электроосаждаемый металл под углом к фронту кристаллизации приводило к пластическому деформированию твердыми частицами его поверхностных слоев. Этот эффект проявлялся прежде всего в возникновении полос пластической деформации, проходящих через тело зеренных агрегатов. Такие полосы деформации являлись следствием перемещения по твердеющей поверхности осадков твердых частиц, которые испытывали одновременно силовое влияние как параллельно, так и перпендикулярно фронту кристаллизации.

Так, рис. 2 демонстрирует характерную особенность пластического деформирования твердыми частицами поверхностных слоев металла, электроосажденного при влиянии внешней силы незначительной величины под углом к фронту кристаллизации. На этом рисунке отчетливо видна твердая частица, которая под действием внешней силы переместилась по поверхности металлического осадка из нижнего правого угла в верхний левый. В результате такого перемещения возникла полоса пластической деформации, проходящая через тело агрегатов зерен (рис. 2а).

Если бы частица перемещалась по поверхности твердого осадка с постепенным углублением по мере ее перемещения, то тогда бы завершающая часть полосы содержала характерную «гармошку» из поверхностных слоев, а края полосы были бы оформлены межзеренными границами. В данном же случае края полосы деформации проходят по телу зеренных агрегатов (рис. 2б), что свидетельствует о деформации не твердого, а

затвердевающего металла. Справедливость сделанного предположения доказывается сравнительно гладкой внутренней поверхностью полосы (рис. 2а, б), а также фактом пластического среза верхушек зеренных образований у начала вхождения частицы в тело формирующегося осадка (рис. 2в).

Факт деформации частицей затвердевающего, а не твердого осадка может быть подтвержден рис. 3а. На этом рисунке показан никелевый осадок с полосой пластической деформации, которую затрагивает трещина, проходящая по межзеренным границам. Поскольку трещины образуются, как правило, при затвердевании металла, а данная трещина образовалась после возникновения полосы деформации (что следует из сдвига влево правого края полосы), то можно сделать окончательное заключение о деформировании частицей затвердевающего, а не твердого металла.

Более наглядная картина, свидетельствующая в пользу прохождения металлами стадии жидкого состояния, наблюдается при перемещении целых ансамблей частиц по поверхности формирующегося осадка под влиянием внешней силы, действующей под углом к фронту кристаллизации. В этом случае формируются обширные участки пластической деформации с выглаженной поверхностью в результате перемещения скоплений твердых частиц по поверхности формирующегося осадка (рис. 3б).

Вполне очевидно, что для такого пластического деформирования поверхности твердого

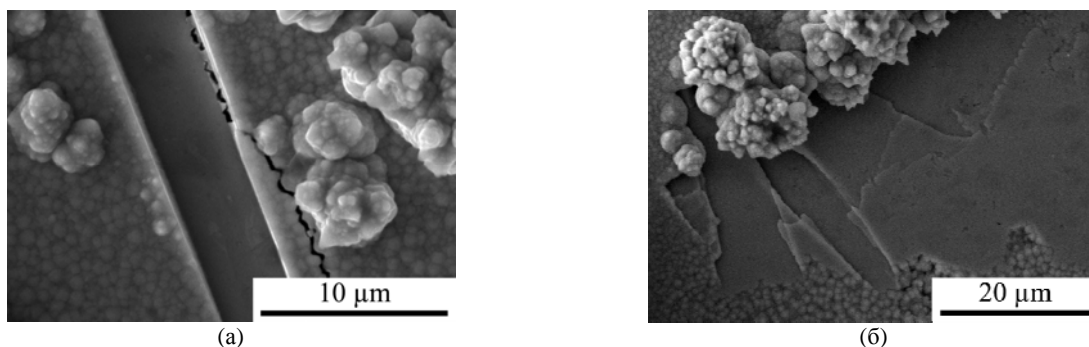


Рис. 3. Растровые электронно-микроскопические изображения никелевых осадков, иллюстрирующие характерные признаки пластического деформирования твердыми частицами их поверхностных слоев. Сила направлена под углом к фронту кристаллизации ($k = 872$); (а) – деформация в виде полосы; (б) – деформация в виде участка.

металла необходимы усилия, значительно превышающие его предел текучести. Поэтому пластическое деформирование поверхностных слоев электроосаждаемых металлов твердыми частицами, перемещающимися под действием внешней силы незначительной величины, направленной под углом к фронту кристаллизации, является убедительным фактом, доказывающим достоверность обсуждаемого явления.

Еще одним ярким экспериментальным фактом, доказывающим существование промежуточной стадии жидкого состояния металлов в процессе их электрохимического осаждения, является наличие отпечатков твердых частиц с изображением их конфигурации и морфологии в местах отслаивания от поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при незначительном силовом воздействии под углом к фронту кристаллизации. Так, в качестве примера на рис. 4 представлена неметаллическая частица, которая частично отслоилась от поверхности электроосаждаемого никелевого осадка. Место отслаивания этой частицы характеризовалось наличием отпечатка отслоившегося участка, содержащего изображение его конфигурации и морфологии. Такое практически зеркальное изображение отслоившегося участка частицы, зафиксированное на поверхности осадка, могло быть сформировано только на жидкой матрице, затвердевшей в процессе электроосаждения.

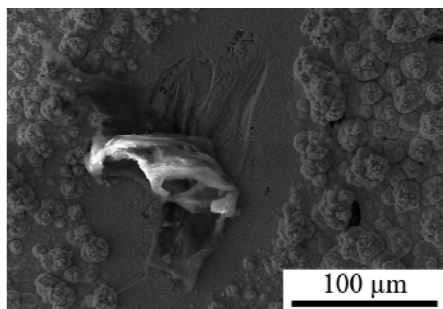


Рис. 4. Растровое электронно-микроскопическое изображение никелевого осадка, содержащего частицу, частично отслоившуюся от его поверхности. Сила направлена под углом к фронту кристаллизации ($k = 1256$).

Если допустить отсутствие стадии промежуточного жидкого состояния при фазообразовании электроосаждаемого металла, то подобного эффекта наблюдаться не будет. Это объясняется тем, что отпечаток отслоившейся частицы не может быть оформлен путем «встраивания» атомов (ад-атомов или ад-ионов) в кристаллическую решетку электроосаждаемого металла.

Полученные результаты согласуются с данными работы [14], в которой выполнено математическое моделирование процесса волнообразного течения поверхностных слоев электроосаждаемого металла при действии внешней силы параллельно фронту кристаллизации. В этой работе установлено, что жидкая фаза электроосаждаемого металла представляет собой степенную жидкость с определенными значениями коэффициента консистенции и показателя степени. По-видимому, высокая вязкость формирующейся металлической жидкости, затвердевающей со сверхвысокой скоростью в процессе электроосаждения, и обуславливает наличие обнаруженных экспериментальных эффектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты экспериментов, выполненных на альтернативной платформе, с выдвинутыми и реализованными новыми идеями и подходами, позволили сделать еще один шаг в понимании реальных процессов, происходящих при фазообразовании электроосаждаемых металлов. Установлено увеличение плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах при влиянии внешней силы незначительной величины, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Открыто пластическое деформирование поверхностных слоев электроосаждаемых металлов твердыми частицами, перемещающимися под действием внешней силы незначительной величины, направленной под углом к фронту кристаллизации. Обнаружено наличие отпечатков твердых частиц с изображением их конфигурации и морфологии в местах отслаивания от

поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом влиянии под углом к 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.
5. Girin O.B. *Materials Development and Processing*. Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. Eds. Weinheim, WILEY-VCH, 2000, **8**, p. 189–194.
6. Гирин О.Б., Хлынцев В.П. *ЭОМ*. 2000, (3), 13–18.
7. Frawley J.J., Moore W.F., Kiesler A.J. *AFS Int Cast Metals J*. 1980, **5**(3), 31–39.
8. Липчин Т.Н. *Литейное производство*. 1985, (7), 9–10.
9. Новиков И.И. *Дефекты кристаллического строения металлов*. М.: Металлургия, 1975. 208 с.
10. Girin O.B. *Amer J Mater Sci*. 2014, **4**(3), 150–158.
11. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. *Заводская лаборатория*. 1983, **49**(9), 55–56.
12. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. 1985, (34), 49–54.
13. Girin O.B. *Solidification 1998*. Eds. Marsh S.P., Dantzig J.A. Warrendale. The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, p. 161–169.
14. Кузьяев И.М., Гирин О.Б. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2015, (1), 27–35.

Поступила 11.06.15

Summary

The paper presents the results of the structure examination in metals electrodeposited under an exposure to an external force directed either normally or inclined to the crystallization front. The dislocation density rise in metals electrodeposited under the influence of a minor external force directed perpendicular to the to the crystallization front has been found. Plastic deformation of surface layers in metals electrodeposited by solid particles travelling due to the action of minor external forces inclined to the crystallization front has been discovered. Solid particle indents representing the particles shape and morphology have been detected at the sites of the particles detachment from the deposit surface in metals electrodeposited under the influence of a minor external force inclined to the crystallization front. The obtained experimental results prove the existence of the phase formation via a liquid state stage in metals being electrodeposited.

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