

Обговорено та реалізовано умови утворення електроосаджуваного металу в сферолітній формі. В результаті модельного експерименту одержано зразки електроосадженого легovanого заліза, що складаються виключно із сферолітів. Враховуючи, що сфероліти виникають при зверхшвидкому твердінні сильно переохолодженої рідкої металевої фази, одержаний результат доводить достовірність явища фазоутворення електроосаджуваних металів через стадію рідкого стану

Ключові слова: електроосаджуваний метал, сферолітна форма, рідкий стан, морфологія поверхні, електроосаджене залізо

Обсуждены и реализованы условия образования электроосаждаемого металла в сферолитной форме. В результате модельного эксперимента получены образцы электроосажденного легированного железа, состоящие исключительно из сферолитов. Учитывая, что сферолиты возникают при сверхбыстром затвердевании сильно переохлажденной жидкой металлической фазы, полученные данные доказывают достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния

Ключевые слова: электроосаждаемый металл, сферолитная форма, жидкое состояние, морфология поверхности, электроосажденное железо

УДК 669.268
DOI: 10.15587/1729-4061.2014.30872

ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРО- ОСАЖДАЕМОГО МЕТАЛЛА ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО В СФЕРОЛИТНОЙ ФОРМЕ

О. Б. Гирин

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой*

E-mail: girin@ua.fm

Е. В. Колесник

Кандидат технических наук, доцент, доцент *

E-mail: ievgen.kolesnyk@ukr.net

*Кафедра материаловедения

Украинский государственный химико-
технологический университет

пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49005

1. Введение

Недавно опубликован цикл работ, в которых представлены доказательства достоверности явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. Сущность этого явления состоит в том, что при электрохимическом осаждении металла в водной среде на твердый катод происходит 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 или/и аморфной фазы.

Одной из последних в этом направлении является работа [1], в которой достоверность вышеупомянутого явления доказывается подавлением процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов вплоть до полного разупорядочения кристаллических решеток зерен под действием внешней силы в направлении, противоположном оси текстуры, и усилением этого процесса под действием такой же силы, направленной вдоль оси текстуры.

Достоверность этого явления подтверждается также возникновением в электроосаждаемом металле пористой структуры, имеющей все особенности, характерные для пористой структуры металла, затвердевшего из жидкого состояния в насыщенной среде водорода, а именно: идентичность ориентации и формы

пор, наличие эффектов коагуляции пор, прекращения роста пор и зарождения новых пор на всем периоде кристаллизации при электроосаждении [2].

Цель данной работы состояла в дальнейшей экспериментальной проверке достоверности обнаруженного явления.

2. Постановка проблемы

Известно, что при сильном переохлаждении расплава затвердевание металла в слоях, прилегающих к тиглю, происходит в сферолитной форме, отличительным признаком которой является наличие кристаллов радиально-лучевого строения [3–5]. При этом сверхвысокие скорости охлаждения расплава приводят к тому, что сферолиты являются доминирующей формой кристаллизации [6–8]. По мере продвижения фронта кристаллизации и, соответственно, уменьшения степени переохлаждения и скорости охлаждения сферолитная форма кристаллизации слитка переходит в дендритную.

Аналогичная картина наблюдается и при фазообразовании электроосаждаемого металла, когда слои осадка, прилегающие к катоду, содержат сферолиты [9–11]. Утолщение же осадка электроосаждаемого металла приводит к исчезновению сферолитов и дальнейшему формированию осадка в друзовой форме. В работе [11] установлено, что наличие сферолитов в

электроосажденных металлах является следствием сверхбыстрого затвердевания сильно переохлажденной жидкой металлической фазы, образующейся в процессе электрохимического осаждения металлов.

Для доказательства существования промежуточной жидкой фазы электроосаждаемого металла следует предотвратить переход сферолитной формы роста кристаллов в друзовую с утолщением осадка и сформировать осадок в форме сферолитов. Образование осадка электроосаждаемого металла в сферолитной форме, характерной для металла, затвердевшего из жидкого состояния с очень большой скоростью в условиях сильного переохлаждения, будет являться доказательством достоверности открытого явления.

3. Обоснование модельного эксперимента по формированию осадков электроосаждаемого металла, состоящих исключительно из сферолитов

Согласно современным представлениям, сферолит – это форма роста кристалла, возникшая в результате его расщепления на начальной стадии роста и последующего разрастания образовавшихся при расщеплении многочисленных мелких субиндивидов по радиальным направлениям с геометрическим отбором [12–14]. Сферолиты легко образуются в среде, содержащей примеси, которые входят в зарождающийся кристалл и в условиях его ускоренного роста приводят к насыщению кристаллической решетки структурными дефектами. Накопление структурных дефектов в растущем кристалле приводит к его расщеплению, ведущему к образованию сферолитов [12].

Учитывая, что фазообразование электроосаждаемого металла через стадию жидкого состояния происходит в условиях глубокого переохлаждения [15, 16], для предотвращения перехода сферолитной формы роста в друзовую с утолщением осадка необходимо создать и постоянно поддерживать в процессе его кристаллизации условия, способствующие ускоренному росту кристаллов с накоплением большого числа структурных дефектов. Ускоренный рост кристаллов при электроосаждении можно обеспечить повышенной плотностью тока, которая пропорциональна скорости осаждения, а накопление структурных дефектов в кристаллах – введением в электролит элементов, которые будут затруднять формирование кристаллической решетки возникающих кристаллов.

Металлы, электроосаждаемые при повышенных плотностях тока, это переходные металлы (хром, марганец, железо, кобальт и никель). Из них наименее компактную кристаллическую решетку (ОЦК с коэффициентом компактности 0,68), которую легче насытить дефектами, имеют при температуре, сопоставимой с температурой электроосаждения, хром и железо. Из этих металлов наиболее структурно чувствительным к различным элементам в процессе электроосаждения является железо, которое и было выбрано в качестве модельного металла.

В качестве легирующих элементов электроосаждаемого железа были выбраны никель и хром, исходя из следующих соображений. Никель имеет ГЦК решетку, принципиально отличающуюся от решетки железа, и радиус его атомов (0,1377 нм) значительно меньше

атомного радиуса железа (0,1411 нм). Хром, хотя и имеет одинаковый тип кристаллической решетки с железом, межатомное расстояние его (0,2498 нм) существенно превышает межатомное расстояние железа (0,2483 нм).

Поэтому следует ожидать, что в результате комплексного легирования электроосаждаемого железа никелем и хромом кластеры твердого раствора замещения на основе железа, затвердевающие из жидкого состояния, будут формировать кристаллическую решетку с высокой степенью насыщения структурными дефектами. Сильное насыщение структурными дефектами решетки зарождающихся кристаллов будет способствовать расщеплению кристаллов на многочисленные мелкие субиндивиды в виде блоков. Последующее разрастание блоков по радиальным направлениям приведет к образованию кристаллов радиально-лучевого строения, т. е. сферолитов. Непрерывное легирование никелем и хромом железа, электроосаждаемого при повышенной плотности тока, обеспечит предотвращение перехода сферолитной формы роста в друзовую с утолщением осадков, в результате чего сформируются осадки, состоящие исключительно из сферолитов.

4. Материал и методика исследования формы роста осадков электроосаждаемого металла

Практическую реализацию вышеизложенной идеи осуществляли путем комплексного легирования (никелем и хромом) железа, электроосаждаемого при следующих условиях (табл. 1). Толщина осадков составляла от 5 до 50 мкм, подложкой служила сталь марки 08кп. Подложку предварительно обезжирили и декапировали в растворе серной кислоты. При осаждении использовали растворимый железный анод. В качестве контрольных образцов использовали осадки нелегированного железа, полученные в аналогичных условиях в электролите без добавок солей никеля и хрома (табл. 1).

Таблица 1

Составы электролитов и режимы электроосаждения легированного и нелегированного железа

Состав электролита, г/л	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм ²	pH
FeSO ₄ ×7H ₂ O – 400 Al ₂ (SO ₄) ₃ ×18H ₂ O – 100 NiSO ₄ ×7H ₂ O – 96 Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O – 96	55	10	2–3
FeSO ₄ ×7H ₂ O – 400 Al ₂ (SO ₄) ₃ ×18H ₂ O – 100	55	10	2–3

Морфологию поверхности и элементный состав образцов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-106И, оснащенного системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Насыщение решетки кристаллов структурными дефектами оценивали по ширине и интенсивности дифракционных максимумов, зафиксированных с помощью модернизированного дифрактометра ДРОН-3 в Cu-K_α излучении.

5. Результаты формирования осадков электроосаждаемого металла в сферолитной форме

В результате выполненных исследований установили, что при электроосаждении железа, легированного никелем и хромом, образуются осадки твердого раствора замещения на основе железа с содержанием никеля 1,74 % и хрома 1,27 %. Комплексное легирование электроосаждаемого железа переходными металлами приводило к значительному насыщению его кристаллической решетки структурными дефектами, о чем свидетельствовало уменьшение интенсивности и увеличение ширины дифракционных максимумов осадков по сравнению с аналогичными характеристиками максимумов осадков нелегированного железа.

Например, как видно из рис. 1, дифракционный максимум (110) железа, легированного в процессе электроосаждения (рис. 1, а), имеет в 2,5 раза меньшую интенсивность и на 30 % большее уширение по сравнению с аналогичным максимумом нелегированного железа (рис. 1, б). Подобное изменение интенсивности и ширины наблюдается и для других максимумов образцов железа, легированного в процессе электроосаждения. Отсюда следует, что комплексное легирование электроосаждаемого железа переходными металлами приводит как к измельчению блоков мозаики формирующихся кристаллов твердого раствора, так и к микродеформации их кристаллической решетки.

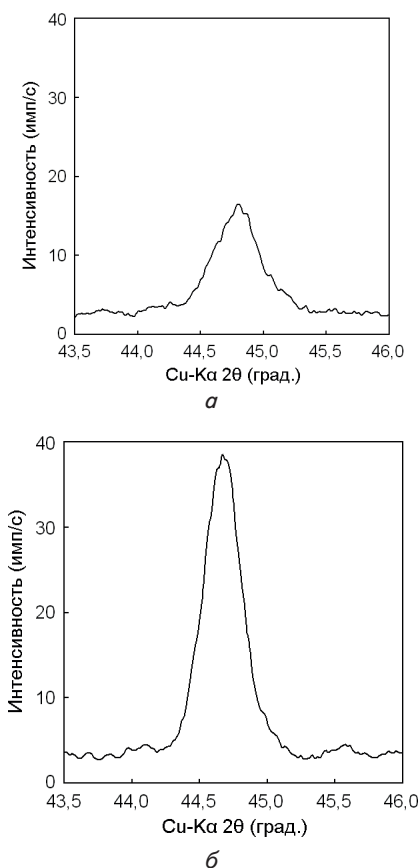


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности в дифракционном максимуме (110) электроосажденного железа: а – легированного никелем и хромом; б – нелегированного (толщина осадков – 15 мкм)

Учитывая, что линейные дефекты кристаллического строения металлов сосредоточены в основном в границах блоков и зерен, измельчение блочной структуры легированного железа приводит к насыщению его решетки структурными дефектами. Накопление структурных дефектов решеткой кристаллов в процессе их роста, очевидно, приводит к расщеплению кристаллов, что обуславливает постоянное образование новых сферолитов на фоне развития уже существующих. Поэтому следует ожидать весьма неоднородного распределения сферолитов по размерам с утолщением осадка.

Рис. 2 свидетельствует о справедливости сделанного предположения. Так, если осадки легированного железа толщиной 5 мкм содержали очень мелкие сферолиты (рис. 2, а), то с утолщением осадков до 15 мкм некоторые сферолиты укрупнились и на их фоне видны мелкие сферолитные образования (рис. 2, б). Дальнейшее развитие сферолитного осадка до 50 мкм в условиях предотвращения перехода его в друзовую форму сопровождается как укрупнением ранее сформированных сферолитов в результате геометрического отбора, так и возникновением новых (рис. 2, в). В результате образуется неоднородная сферолитная структура электроосаждаемого металла, принципиально отличающаяся от друзовой (рис. 2, г), формирующейся при электроосаждении нелегированного металла.

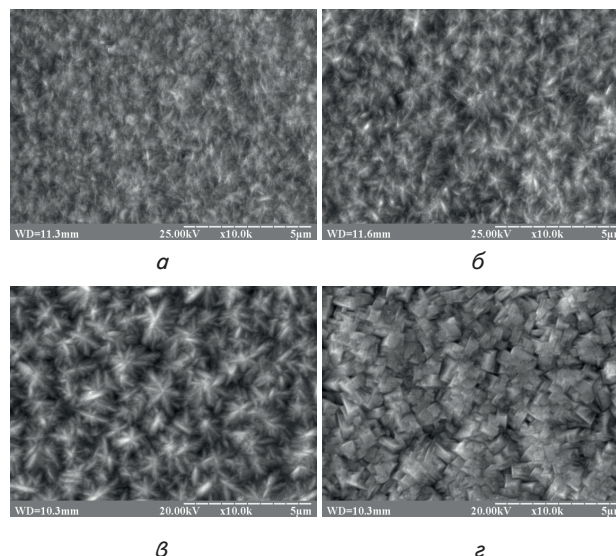


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения поверхности осадков электроосажденного железа: а, б и в – легированного никелем и хромом; г – нелегированного; а – толщина осадка 5 мкм, б – 15 мкм, в и г – 50 мкм

Как видно из рис. 2, в результате модельного эксперимента получены образцы электроосажденного легированного железа, состоящие исключительно из сферолитов.

Таким образом, образование электроосаждаемого металла исключительно в сферолитной форме, характерной для металла, затвердевшего из жидкого состояния с очень большой скоростью в условиях сильного переохлаждения, доказывает достоверность явления

фазаобразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

6. Выводы

1. В данной работе обсуждены и реализованы условия образования электроосаждаемого металла в сферолитной форме. В результате модельного эксперимента

получены образцы электроосажденного легированного железа, состоящие исключительно из сферолитов.

2. Образование электроосаждаемого металла исключительно в сферолитной форме, характерной для металла, затвердевшего из жидкого состояния с очень большой скоростью в условиях сильного переохлаждения, доказывает достоверность явления фазаобразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

Литература

- Girin, O. B. Crystallographic Texture Formation in Metals being Electrodeposited at the External Force Influence [Text] / O. B. Girin // American Journal of Materials Science. – 2014. – Vol. 4, Issue 3. – P. 150–158. DOI: 10.5923/j.materials.20140403.06
- Girin, O. B. Structure Features of Metals Obtained by Electrochemical Deposition and by Solidification from Liquid State in Saturated Hydrogen Environment [Text] / O. B. Girin // Chemical and Materials Engineering. – 2014. – Vol. 2, Issue 5. – P. 119–126. doi: 10.13189/cme.2014.020503
- Powel, G. L. F. The Undercooling of Copper and Copper-Oxygen Alloys [Text] / G. L. F. Powel, L. M. Hogan // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1968. – Vol. 242, Issue 10. – P. 2133–2138.
- Caesar, C. Undercooling and Crystal Growth Velocity During Rapid Solidification [Text] / C. Caesar // Advanced Engineering Materials. – 1999. – Vol. 1, Issue 1. – P. 75–79. doi: 10.1002/(sici)1527-2648(199909)1:1<75::aid-adem75>3.3.co;2-f
- Glezer, A. M. Melt-Quenched Nanocrystals [Text] / A. M. Glezer, I. E. Permyakova. – Boca Raton : CRC Press, 2013. – 369 p.
- Есин, В. О. Сферолитные формы кристаллизации в металлах [Текст] / В. О. Есин, В. А. Сазонова, И. А. Заблоцкая // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 2. – С. 73–77.
- Granasy, L. Growth and Form of Spherulites [Text] / L. Granasy, T. Pusztai, G. Tegze, J. A. Warren, J. F. Douglas // Physical Review E. – 2005. – Vol. 72, Issue 1. doi: 10.1103/PhysRevE.72.011605
- Andreassen, J.-P. Investigations of Spherulitic Growth in Industrial Crystallization [Text] / J.-P. Andreassen, E. M. Flaten, R. Beck, A. E. Lewis // Chemical Engineering Research and Design. – 2010. – Vol. 88, Issue 9. – P. 1163–1168. doi: 10.1016/j.cherd.2010.01.024
- Мамонтов, Е. А. Формирование сферолитов при электрокристаллизации меди на индифферентных подложках [Текст] / Е. А. Мамонтов, Л. А. Курбатова, А. П. Воленко // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, № 11. – С. 1546–1549.
- Мамонтов, Е. А. Сферолиты как форма роста электролитических осадков [Текст] / Е. А. Мамонтов, Л. А. Курбатова, А. П. Воленко // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 9. – С. 1211–1214.
- Гирин, О. В. Возникновение сферолитов и пентагональных квазикристаллов в электроосаждаемых металлах [Текст] / О. В. Гирин, В. И. Овчаренко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 2, № 11 (68). – С. 30–34. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/21860/21041>
- Краснова, Н. И. Генезис минеральных индивидов и агрегатов [Текст] / Н. И. Краснова, Т. Г. Петров. – СПб: Невский курьер, 1995. – 228 с.
- Pusztai, T. Phase Field Theory of Polycrystalline Solidification in Three Dimensions [Text] / T. Pusztai, G. Bortel, L. Granasy // Europhysics Letters. – 2005. – Vol. 71, Issue 1. – P. 131–137. doi: 10.1209/epl/i2005-10081-7
- Granasy, L. Phase-Field Modeling of Polycrystalline Solidification: From Needle Crystals to Spherulites – A Review [Text] / L. Granasy, L. Ratkai, A. Szallas, B. Korbuly, G. I. Toth, L. Kornyei, T. Pusztai // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – Vol. 45, Issue 4. – P. 1694–1719. doi: 10.1007/s11661-013-1988-0
- Girin, O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. Weinheim : WILEY-VCH. – 2000. – Vol. 8. – P. 183–188. doi: 10.1002/3527607277.ch30
- Girin, O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 2. Experimental Verification [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. Weinheim : WILEY-VCH. – 2000. – Vol. 8. – P. 189–194. doi: 10.1002/3527607277.ch31