

**ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ
ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ
И НАПРАВЛЕНИЯ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЧАСТЬ 1. ОПИСАНИЕ ЯВЛЕНИЯ, ЕГО НАУЧНАЯ НОВИЗНА
И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ**

Для получения электроосаждаемых металлов и сплавов в виде электрохимических покрытий (электропокрытий или гальванопокрытий) с улучшенными свойствами необходимы сведения об их структурном состоянии, текстуре, субструктуре, морфологии поверхности и дефектах строения. Целенаправленное управление этими структурными характеристиками, влияющими на свойства получаемых электропокрытий, возможно на основе представлений об электрохимическом фазообразовании металлов и сплавов.

Согласно существующим представлениям, электрохимическое фазообразование металла / сплава 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 преимущественный разряд иона: или непосредственно в “месте роста”, т. е. в месте “встраивания” иона в кристаллическую решетку осадка (Brandes, 1931), или в произвольном месте на поверхности катода или осадка с последующей поверхностной диффузией атома к “месту роста” (Lorenz, 1953).

Однако ни одна из выше представленных концепций, выдвинутых много десятков лет тому назад, не получила удовлетворительного экспериментального подтверждения. Несмотря на гипотетичность этих концепций, они вошли как неоспоримый научный факт в современные монографии и учебники по электрохимии и гальванотехнике.

Вместе с тем, на сегодняшний день 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.

Следует отметить, что к настоящему времени накопилось много научных фактов, которые трудно удовлетворительно объяснить на базе существующих представлений об электрохимическом фазообразовании металлов (например, наличие в электроосажденных металлах аномально высокой концентрации вакансий, фазообразование электроосаждаемых полиморфных металлов в виде метастабильных модификаций, возникновение в электроосаждаемых металлах сферолитов).

Кроме того, автором 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; образование интерметаллидов в результате взаимодействия элементов жидкого металлического катода с легирующим элементом электроосаждаемого сплава, не представляющим собой отдельную фазу), которые противоречат современным воззрениям на формирование фаз металлов и сплавов при электрохимическом осаждении.

В этой связи имеющиеся представления об электрохимическом фазообразовании металлов и сплавов требуют уточнения и развития на альтернативной платформе, с выдвижением и реализацией новых идей и подходов.

Сравнительно недавно автором было установлено, что электроосаждаемые металлы и сплавы проходят промежуточную стадию переохлажденного жидкого состояния [1, 2]. В последние годы были опубликованы многочисленные работы (последние из них [3 - 5]), в которых экспериментально доказано существование данного явления.

Целью настоящей работы (представленной в двух частях) является презентация открытого автором неизвестного ранее явления электрохимического фазообразования металлов и сплавов через стадию переохлажденного жидкого состояния, а также определение направлений научного и практического использования данного явления в различных областях науки и техники.

Сущность открытого явления состоит в том, что при электрохимическом осаждении металла или сплава 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, аморфной или / и квазикристаллической фазы.

Установленное явление обусловлено очень быстрым (взрывным) характером выделения металла или сплава вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов либо их объединений из жидкого состояния в более стабильное твердое.

Следует при этом отметить два момента. Во-первых, металлическая жидкость, возникающая в микрообъемах электроосаждаемого металла / сплава, всегда находится в сильно переохлажденном состоянии. И, во-вторых, металлическая жидкость электроосаждаемого металла / сплава является следствием его высокоэнергетического состояния (а не только высокотемпературного, которое является частным случаем высокоэнергетического состояния).

Существование данного явления доказывается 38 экспериментально установленными фактами, полученными с использованием способов рентгеноструктурного и рентгенотекстурного анализа, новизна которых подтверждена патентами на изобретения, а также с применением установок и электрохимических ячеек, специально изготовленных для выполнения запланированных экспериментов. Экспериментальное доказательство существования явления представлено во второй части данной работы.

Открытое явление электрохимического фазообразования металлов и сплавов через стадию переохлажденного жидкого состояния вносит коренные изменения в существующие представления о формировании фаз и структуры металлов / сплавов при их электроосаждении.

Научное использование данного явления состоит в создании новой концепции электрохимического фазообразования металлов / сплавов, на основе которой нашли логическое объяснение многочисленные данные, противоречащие существующим взглядам на формирование фаз и строение металлов / сплавов при электроосаждении.

Выдвинутая концепция электрохимического фазообразования металлов и сплавов, базирующаяся на промежуточной стадии переохлажденного жидкого состояния, определяет новые направления

получения электропокрытий с улучшенными свойствами и предоставляет научную основу для создания передовых технологий электрохимического синтеза новых типов пленочных материалов, покрытий и фольг.

Так, если целенаправленно управлять структурой электроосаждаемого металла / сплава путем влияния на его промежуточную жидкую фазу различными химическими, электрохимическими, физическими, механическими или гидродинамическими факторами, то можно получить новые типы композиционных электропокрытий, в частности текстурно-композиционные, наноструктурно-текстурно-композиционные или аморфно-композиционные покрытия, которые обладают уникальными свойствами.

На основе использования открытого явления получена реальная перспектива создания методом электроосаждения наноквазикристаллических пленочных материалов, суперплотных металлических пленок или супертекстурированных электропокрытий. Используя открытое явление, можно получать электропокрытия / пленки как в виде эвтектик, так и в виде интерметаллидов, карбидов и других промежуточных фаз.

Установленное явление обеспечивает возможность целенаправленно формировать пленочные материалы как с нанокристаллической структурой, так и в аморфном либо квазикристаллическом состоянии.

Детально рассмотрены направления использования данного явления в металлургии, энергетике и ракетно-космической технике.

ЧАСТЬ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ

Существование данного явления доказывается следующими экспериментально установленными фактами:

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

- (2) электрохимическим фазообразованием металлов в виде фаз с аморфной структурой затвердевшей металлической жидкости при предотвращении процесса кристаллизации;

- (3) возникновением в слоях электроосаждаемых металлов, прилегающих к катоду, сферолитов и квазикристаллов, характерных для приграничных слоев раздела металла с тиглем при сверхбыстрой кристаллизации сильно переохлажденного расплава;

- (4) электрохимическим фазообразованием металлов в виде фаз с квазикристаллической структурой при предотвращении формирования периодически упорядоченной кристаллической структуры;

- (5) электрохимическим фазообразованием полиморфных металлов в виде метастабильных модификаций, характерных для металлов, закристаллизованных из жидкого состояния с очень большой скоростью;

- (6) соблюдением определенного ориентационного соотношения между зернами стабильной и метастабильной модификаций электроосаждаемого полиморфного металла, что является характерным для фазовых переходов, происходящих с очень большой скоростью;

- (7) интенсивным формированием текстуры метастабильной модификации одновременно с подавлением развития текстуры стабильной модификации в электроосаждаемом металле при замедлении процесса полиморфного превращения;

- (8) электрохимическим фазообразованием металлов в виде фаз с высокодефектной кристаллической структурой, отвечающей металлам, закристаллизованным из жидкого состояния с очень большой скоростью;

- (9) увеличением концентрации точечных, линейных и поверхностных дефектов кристаллического строения металлов с повышением переохлаждения при электроосаждении;

- (10) образованием в электроосаждаемых металлах структурного состояния, имеющего все особенности, характерные для металлов, затвердевших из сильно переохлажденной металлической жидкости, и заключающиеся в измельчении субструктуры и зеренной структуры, переходе морфологии поверхности от грубой дендритной к тонкой сферической и переходе структурного состояния от рекристаллизованного к аморфному с увеличением переохлаждения при электроосаждении;

- (11) усилением структурной неоднородности и повышением текстурирования электроосаждаемых металлов с увеличением переохлаждения при их электроосаждении;

- (12) возникновением в электроосаждаемом металле пористой структуры, имеющей все особенности, характерные для пористой структуры литого материала, затвердевшего из жидкого состояния в насыщенной среде водорода, и заключающиеся в идентичности ориентации и формы пор, наличии эффектов коагуляции пор,

прекращения роста пор и зарождения новых пор на всем периоде кристаллизации при электроосаждении;

- (13) усилением пористости металла с увеличением насыщения его водородом в процессе электроосаждения;

- (14) кристаллизацией электроосаждаемого полиморфного металла в виде метастабильной модификации, идентичной модификации такого же литого металла, затвердевшего из жидкого состояния в насыщенной среде водорода;

- (15) образованием интерметаллидов в электроосаждаемых сплавах двух металлов разной валентности;

- (16) формированием карбидов и гидридов в электроосаждаемых переходных металлах, легированных углеродом и водородом соответственно;

- (17) образованием эвтектик в сплавах двух совместно электроосаждаемых металлов;

- (18) протеканием взаимной диффузии атомов электроосаждаемого металла и металлического катода при комнатной температуре;

- (19) возникновением химических соединений на границе раздела между металлическим катодом и электроосаждаемым металлом;

- (20) увеличением скорости реакции электрохимического восстановления ионов электроосаждаемых металлов и сплавов при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (21) интенсификацией процесса формирования интерметаллидов между элементами металлического катода и электроосаждаемым металлом и возникновением дополнительных интерметаллидов, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (22) формированием интерметаллидов между элементами твердого металлического катода и элементом-растворителем сплава, электроосаждаемого в виде твердого раствора замещения, и усилением этого процесса с возникновением дополнительных интерметаллидов, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (23) в случае сплавов, электроосаждаемых в виде твердого раствора замещения на твердом металлическом катоде, – формированием интерметаллидов между элементами катода и растворенным легирующим элементом, не представляющим собой самостоятельную фазу;

- (24) усилением процесса формирования интерметаллидов между элементами металлического катода и растворенным легирующим элементом электроосаждаемого сплава, не представляющим собой самостоятельную фазу, с возникновением дополнительных интерметаллидов, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (25) в случае сплавов, электроосаждаемых в виде интерметаллидов на твердом металлическом катоде, – формированием интерметаллидов между элементами осаждаемого сплава и наряду с этим между элементами катода и компонентами сплава;

- (26) возникновением дополнительных интерметаллидов, обогащенных как базовым элементом сплава, так и элементами катода, в процессе фазообразования электроосаждаемого сплава в виде интерметаллидов при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (27) увеличением плотности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, сопровождающимся уменьшением их пористости и снижением интенсивности дифракционных рентгеновских лучей;

- (28) подавлением процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов вплоть до полного разупорядочения кристаллических решеток зерен и возникновением новой текстуры под действием незначительной внешней силы в направлении, противоположном исходной оси текстуры;

- (29) усилением процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов под действием незначительной внешней силы, направленной вдоль оси текстуры;

- (30) измельчением внутрикристаллической структуры и морфологии поверхности металлов, электроосаждаемых в условиях незначительного внешнего силового воздействия перпендикулярно фронту кристаллизации;

- (31) увеличением плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах при влиянии внешней силы незначительной величины, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации;

- (32) пластическим деформированием поверхностных слоев электроосаждаемых металлов ранее затвердевшими частицами, перемещающимися под действием незначительной внешней силы, направленной под углом к фронту кристаллизации;

- (33) наличием отпечатков неметаллических частиц с изображением их конфигурации и морфологии в местах отслаивания последних от поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом влиянии под углом к фронту кристаллизации;

- (34) возникновением волнообразных форм в виде ряби, зыби, наплывов или волн на поверхности металлов, электроосаждаемых под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации;

- (35) волнообразным течением поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под влиянием внешней силы незначительной величины, действующей параллельно фронту кристаллизации, сопровождающимся выгибанием волн механическими препятствиями и возникновением пены на гребнях волн;

- (36) изменением формы осадков электроосаждаемых металлов при незначительном внешнем силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации, включающим утолщение края осадка, дальнего в направлении действия силы, его деформацию и удлинение;

- (37) преимущественным развитием осадков электроосаждаемых металлов за краем катода в направлении внешней силы незначительной величины, действующей параллельно фронту кристаллизации;

- (38) формированием анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшением шероховатости и сглаживанием морфологии их поверхности под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. In Materials Development and Processing - Bulk Amorphous Materials, Undercooling and Powder Metallurgy (eds. J.V. Wood, L. Schultz and D.M. Herlach). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. Vol. 8. P. 183–188. doi: 10.1002/3527607277.ch30

2. 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.

In Materials Development and Processing - Bulk Amorphous Materials, Undercooling and Powder Metallurgy (eds. J.V. Wood, L. Schultz and D.M. Herlach). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. Vol. 8. P. 189–194. doi: 10.1002/3527607277.ch31

3. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited. Part 1 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53, Issue 2. P. 137–143. doi: 10.3103/S1068375517020041

4. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 2 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53, Issue 3. P. 233–239. doi: 10.3103/S1068375517030048

5. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 3 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53, Issue 4. P. 339–344. doi: 10.3103/S1068375517040056

УДК 621.357

С.А. Кузнецов, проф., д-р хим. наук
Институт химии им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАНОМАТЕРИАЛОВ И НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из рациональных путей использования дорогостоящих тугоплавких металлов является нанесение покрытий на поверхности узлов и механизмов, т.е. получение композиционных материалов. В этом случае основной материал обеспечивает, например, прочностные, электрические характеристики, а покрытия реализуют необходимые поверхностные свойства. Использование расплавленных солей позволяет получать покрытия электроосаждением, электрохимическим синтезом, прецизионным поверхностным легированием, с помощью реакции диспропорционирования и бестокового переноса [1].

Функциональные материалы. В данной работе в солевых расплавах с использованием вышеуказанных методов созданы новые материалы различного функционального назначения: