

14. Сушков, С.Н. Радиационно-химические процессы и установки за рубежом. / С.Н. Сушков, Л.В. Бандерова. – М.:Мысль, 1986. – 198 с.
15. Базалеев, Н. И. Метод визуальной ИК-радиометрии электронных потоков / Н.И.Базалеев, Б.Б.Бандурян, В.В.Брюховецкий, В.Ф.Клепиков, В.В. Литвиненко. // Вопросы атомной науки и техники. – 2003. – №3(83). – С.146–150.

Встановлено ефект посилення процесу текстуроутворення електроосаджуваних металів при впливі відцентрової сили, спрямованої уздовж осі текстури. Виявлено, що незалежно від напрямку силового впливу найбільш значне змінення ступеню текстурованості електроосаджуваних металів відбувається при порівняно невеликих перевантаженнях. Одержані результати доводять достовірність явища фазоутворення електроосаджуваних металів через стадію рідкого стану

Ключові слова: текстура, електроосаджуваний метал, силовий вплив

Установлен эффект усиления процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов при воздействии центробежной силы, направленной вдоль оси текстуры. Виявлено, что независимо от направления силового влияния наиболее значительное изменение степени текстурованности электроосаждаемых металлов происходит при сравнительно небольших перегрузках. Полученные результаты доказывают достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния

Ключевые слова: текстура, электроосаждаемый металл, силовое влияние

УДК 669.268

УСИЛЕНИЕ ТЕКСТУРО-ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРО-ОСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ СИЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ВДОЛЬ ОСИ ТЕКСТУРЫ

О. Б. Гирин

Доктор технических наук, профессор
проректор по научной работе,
заведующий кафедрой

Кафедра материаловедения
Украинский государственный химико-
технологический университет

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

1. Введение

В работе [1] установлен эффект подавления процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов вплоть до полного разупорядочения кристаллических решеток зерен под действием центробежной силы в направлении, противоположном оси текстуры. Полученный результат доказывает достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния [2-5].

Если рассматриваемое явление справедливо, то должен наблюдаться противоположный эффект при смене направления силового воздействия на обратное, т.е. следует ожидать усиления процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы вдоль оси текстуры. Цель данной работы состояла в дальнейшей экспериментальной проверке достоверности открытого явления.

2. Идея работы

Известно, что текстуробразование при кристаллизации металла происходит в направлении внешней

силы, действующей на него [6]. Причем с увеличением значений внешней силы степень совершенства текстуры затвердевающего металла возрастает. Поэтому, если электроосаждаемый металл действительно проходит стадию жидкого состояния, то при влиянии на металлическую жидкость, которая затвердевает, центробежной силой перпендикулярно фронту кристаллизации и вдоль оси текстуры процессы формирования и развития текстуры будут усиливаться.

В результате такого действия центробежной силы фазообразование электроосаждаемого металла будет сопровождаться интенсивным его текстуробразованием. Формирование более совершенной текстуры в металлах, электроосаждаемых в поле центробежной силы, действующей вдоль оси текстуры, будет являться фактом, доказывающим достоверность обсуждаемого явления.

3. Материал и методика исследования

Особенности текстуробразования металлов, электроосаждаемых в поле центробежной силы, действующей вдоль оси текстуры, изучали на образцах меди и

никеля. Схемы электрохимических ячеек и установки для получения электроосаждаемых металлов в условиях силового воздействия представлены в работе [7]. Установка обеспечивала влияние на электроосаждаемые металлы центробежной силы, пропорциональной нормальному ускорению kg , где k – коэффициент перегрузки.

Анод встраивали в дно ячейки, а катод закрепляли в верхней части ячейки перпендикулярно ее оси на расстоянии $4 \cdot 10^{-2}$ м от анода. Поэтому при вращении ячейки электроды располагались перпендикулярно радиусу ротора. Поскольку центробежная сила при вращении направлена по радиусу ротора от центра окружности, а ось текстуры осадка ориентирована вдоль нормали к его поверхности в направлении роста от катода к внешним слоям, то при таком расположении катода обеспечивалось силовое воздействие на электроосаждаемый металл вдоль оси текстуры.

В работе [1] значения центробежной силы изменяли ступенчато, варьируя число оборотов ротора центрифуги в минуту от 0 до 3000 об/мин через каждые 500 об/мин, что соответствовало нормальному ускорению величиной $1g, 35g, 140g, 314g, 558g, 872g$ и $1256g$. Для неизменности величины центробежной силы, действующей на образующиеся осадки при изменении расположения электродов в электрохимических ячейках, увеличили число оборотов ротора центрифуги до 606, 1213, 1819, 2425, 3032 и 3638 об/мин соответственно.

Состав электролитов меднения и никелирования, а также режимы и условия осаждения металлов в поле центробежной силы представлены в работе [7]. Вследствие выхода металлов по току 99,5-100 % и невозможности движения электролита относительно катода в ячейке в процессе электроосаждения [7] было полностью исключено влияние выделения водорода и движения электролита на текстуру осаждаемых образцов.

Рентгенотекстурный анализ образцов электроосажденных металлов выполняли согласно способу [8] на автоматизированном и модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Текстуру электроосадков определяли методом комбинации прямых полюсных фигур [9]. Для количественной оценки степени текстурованности электроосадков использовали средний угол рассеяния аксиального компонента текстуры.

4. Результаты исследования

В результате выполненного исследования установили, что текстура медных осадков, электроосажденных при обычных условиях (т.е. при $1g$), характеризуется аксиальным компонентом [110]. При этом ось [110] аксиального компонента текстуры медных осадков ориентирована перпендикулярно их поверхности в направлении роста от катода к внешним слоям.

Действительно, наличие текстурного максимума аксиальной ориентировки с осью [110] под углом $35,3^\circ$ на полюсной фигуре (111) электроосажденной меди (рис. 1,а) позволило сделать этот вывод. А наличие текстурных максимумов аксиальной ориентировки с осью [110] под углами 0 и 60° на полюсной фигуре (110) (рис. 1,б) – подтвердили его.

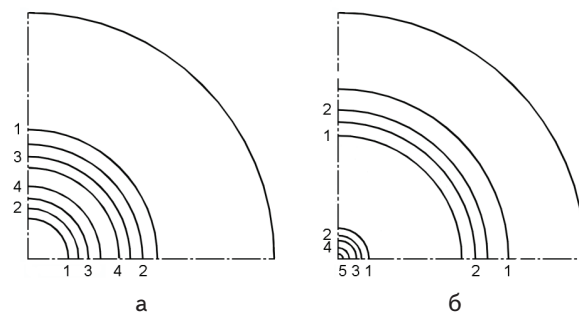


Рис. 1. Полюсные фигуры (111) (а) и (110) (б) меди, электроосажденной при $1g$ (исходное состояние): 1-5 – уровни одинаковой интенсивности дифракционных рентгеновских лучей

Полученный результат отвечает данным работы [10], согласно которым аксиальный компонент [110] является основным компонентом текстуры меди, электроосажденной в аналогичных условиях.

На основании анализа экспериментальных данных (рис. 2) сделан вывод об усилении процесса формирования кристаллографической текстуры с осью [110] электроосаждаемой меди при силовом воздействии вдоль оси текстуры. Действительно, сравнивая текстурные кривые медных электроосадков, полученных под влиянием центробежной силы разного значения, направленной вдоль оси текстуры, легко заметить возрастание степени текстурованности медных образцов с увеличением силового воздействия.

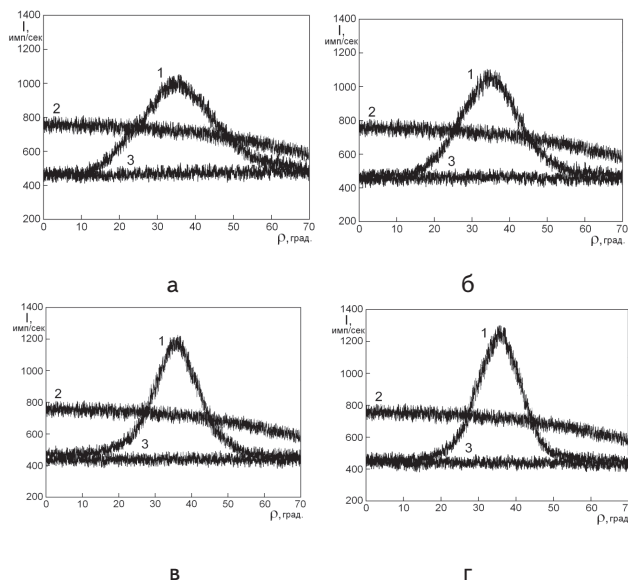


Рис. 2. Текстурные кривые медных осадков, показывающие усиление процесса текстуробразования электроосаждаемой меди под действием центробежной силы вдоль оси текстуры: 1 и 2 – кривые текстурной записи интерференции {111} образца и эталона соответственно, 3 – линия пропорциональна ускорению $1g$ (исходное состояние), б – $140g$, в – $872g$ и г – $1256g$

Количественная оценка степени текстурованности медных осадков, электроосажденных при влиянии центробежной силы разного значения, направленной

вдоль оси текстуры, свидетельствует о формировании более совершенной текстуры с осью [110] с ростом перегрузки. Так, из рис. 3 видно, что увеличение коэффициента перегрузки от 1 до 1256 при действии центробежной силы вдоль оси текстуры [110] электроосаждаемой меди приводит к значительному уменьшению среднего угла рассеяния аксиального компонента [110] текстуры (на 3,35°).

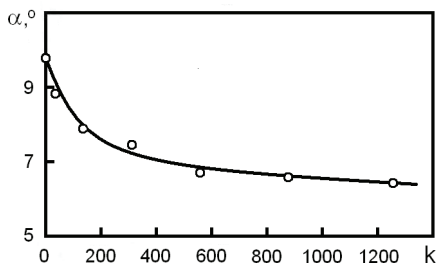


Рис. 3. Зависимость среднего угла рассеяния аксиального компонента [110] текстуры медных осадков от коэффициента перегрузки при действии центробежной силы вдоль оси текстуры в процессе электроосаждения

При этом наиболее существенное влияние на степень совершенства текстуры осадков меди происходит при сравнительно небольших перегрузках (до $k=314$). Так, в интервале значений k от 1 до 314 значение среднего угла рассеяния текстуры с осью [110] уменьшается на 25 % (с 9,8 до 7,4°), в то время как дальнейшее увеличение коэффициента k до 1256 сопровождается незначительным усилением процесса текстурообразования (рис. 3).

Сделанный вывод об усилении процесса текстурообразования медных осадков, полученных при электроосаждении в поле центробежной силы, направленной вдоль оси текстуры, подтверждается экспериментальными данными по исследованию текстуры [210]+[221] электроосажденного никеля. Так, на рис. 4 представлены текстурные кривые никелевых осадков, полученных при влиянии центробежной силы, направленной в процессе электрохимического фазообразования вдоль осей текстуры и пропорциональной ускорению от 1g до 872g. Текстура этих никелевых осадков характеризуется двумя аксиальными ориентировками с осями [210] и [221] и неупорядоченным компонентом. При этом оси [210] и [221] аксиальных компонентов текстуры никеля ориентированы перпендикулярно поверхности электроосадков в направлении роста от катода к внешним слоям.

Сравнительный анализ текстурных кривых никелевых осадков (рис. 4) свидетельствует о совершенствовании их текстуры в кристаллографических направлениях [210] и [221] при увеличении силового воздействия вдоль этих направлений. Так, сопоставление рис. 4,а и 4,г отчетливо указывает на уменьшение рассеяния текстуры никеля при воздействии центробежной силы вдоль ее осей в процессе фазообразования при электрохимической кристаллизации.

Количественная оценка степени текстурованности полученных осадков показала, что воздействие центробежной силы на электроосаждаемый никель вдоль осей текстуры [210]+[221] усиливает процесс

текстурообразования, что доказывается уменьшением среднего угла рассеяния аксиальных ориентировок с осями [210] и [221] (табл. 1).

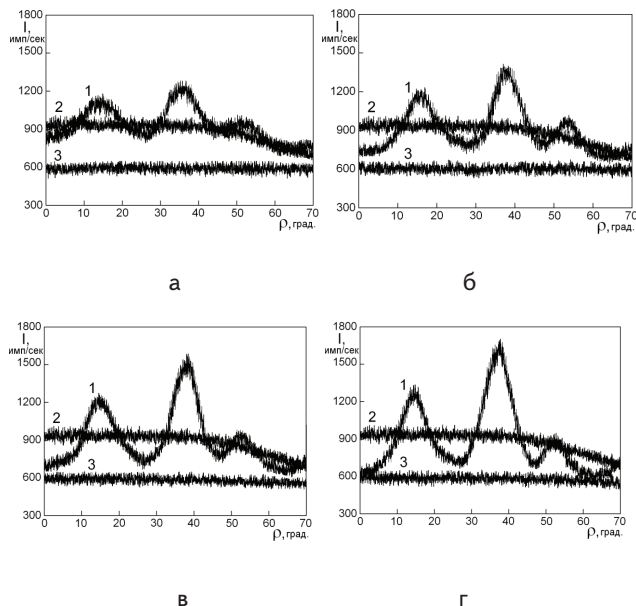


Рис. 4. Текстурные кривые никелевых осадков, демонстрирующие усиление процесса формирования текстуры электроосаждаемого никеля под действием центробежной силы вдоль оси текстуры: 1 и 2 – кривые текстурной записи интерференции {111} образца и эталона соответственно, 3 – линия фона; а – сила пропорциональна ускорению 1g (исходное состояние), б – 35g, в – 314g и г – 872g

Таблица 1

Изменение среднего угла рассеяния аксиальных компонентов [210] (α_1) и [221] (α_2) текстуры электроосаждаемого никеля с увеличением коэффициента перегрузки (k) при действии центробежной силы вдоль осей текстуры

k	1	35	140	314	558	872	1256
$\alpha_1, \text{град.}$	4,8	4,3	4,1	4,0	3,8	3,7	3,6
$\alpha_2, \text{град.}$	5,8	5,1	4,85	4,7	4,6	4,4	4,3

Усиление процесса текстурообразования при электрокристаллизации металлов под влиянием центробежной силы вдоль оси текстуры можно объяснить ориентированным затвердеванием переохлажденной жидкости электроосаждаемого металла вдоль силового воздействия. Преимущественное ориентирование кристаллических решеток множества затвердевающих кластеров атомов металла вдоль действия внешней силы и эпитаксиальное затвердевание в этом же направлении множества новых кластеров атомов непрерывно обновляемой металлической жидкости в процессе электрохимического осаждения обуславливают усиление процесса текстурообразования при увеличении силового воздействия.

Для проверки справедливости выдвигаемой концепции прохождения электроосаждаемыми металлами стадии жидкого состояния провели следующие модельные эксперименты. Медные и никелевые образцы получали методом электроосаждения в обычных условиях

(т.е. при перегрузке 1g). Затем эти образцы помещали в ячейки с электролитом и воздействовали вдоль оси текстуры центробежной силой максимальной величины (при перегрузке 1256g) без включения тока осаждения. В этих случаях центробежная сила воздействовала на твердый медный или никелевый осадок уже после процесса электроосаждения. Сравнительный текстурный анализ исходных и подвергнутых силовому воздействию образцов не выявил различий.

Следует отметить следующие особенности изменения степени текстурованности электроосаждаемых металлов при силовом воздействии в процессе их фазообразования. Во-первых, независимо от направления силового влияния наиболее значительное изменение степени текстурованности электроосаждаемых металлов происходит при сравнительно небольших перегрузках. Так, наиболее значительное подавление процесса формирования текстуры (при силовом влиянии против ее оси [1]) и наиболее существенное усиление процесса текстурообразования (при воздействии силы вдоль оси текстуры) происходят в электроосаждаемых металлах при перегрузках до 314g. Дальнейшее же силовое воздействие на электроосаждаемые металлы в процессе их фазообразования (вплоть до перегрузки 1256g) приводит лишь к незначительному изменению степени текстурованности осадков.

Такое влияние силового воздействия на процесс текстурообразования не является типичным для твердых металлов, для которых формирование текстуры, как правило, прямо пропорционально влиянию внешней силы [11].

Во-вторых, действие центробежной силы в направлении, противоположном оси текстуры, оказывает значительно большее влияние на процесс текстурообразования по сравнению с силовым воздействием вдоль оси текстуры. Так, если при силовом воздействии вдоль оси текстуры при электроосаждении меди перегрузка всего в 35g приводит к уменьшению угла α примерно на 1° (что уже является существенным ростом степени текстурованности), то силовое влияние такой же перегрузкой против оси текстуры практически полностью подавляет процесс текстурообразования электроосаждаемой меди [1].

Аналогичный результат наблюдается и при сравнении количественных характеристик текстуры [210]+[221] никеля, электроосажденного при силовом воздействии против и вдоль осей текстуры. Так, при действии центробежной силы, пропорциональной перегрузке 314g, в направлении, противоположном осям текстуры, средние углы рассеяния ориентировок [210] и [221] увеличиваются примерно в два раза [1]. При действии же центробежной силы, пропорциональной перегрузке 314g, вдоль осей текстуры средние углы рассеяния ориентировок [210] и [221] уменьшаются всего в 1,2 раза (табл. 1).

Рассмотренная особенность формирования текстуры также не является характерной для металлов в твердом состоянии, поскольку известно [11], что текстурообразование в металлах и сплавах наиболее

интенсивно протекает при внешнем силовом воздействии вдоль оси текстуры. Что касается подавления текстурообразования твердых металлов и сплавов (например, при изготовлении бестекстурных образцов-эталонов), то эта задача является трудновыполнимой.

Обобщая полученные данные, можно сделать заключение, что экспериментально установлен эффект усиления процесса текстурообразования электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы, направленной вдоль оси текстуры. При этом действие центробежной силы в направлении, противоположном оси текстуры, оказывает значительно большее влияние на процесс текстурообразования по сравнению с силовым воздействием вдоль оси текстуры. Причем независимо от направления силового влияния наиболее значительное изменение степени текстурованности электроосаждаемых металлов происходит при сравнительно небольших перегрузках. Полученные результаты доказывают достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

Учитывая установленную взаимосвязь между текстурой и свойствами электроосажденных металлов [12], результаты работы позволяют целенаправленно получать текстурно-композиционные электропокрытия с улучшенными химико-механическими свойствами.

5. Выводы

1. Выполнено исследование особенностей формирования кристаллографической текстуры электроосаждаемых металлов (меди и никеля) при силовом воздействии вдоль ее оси. Установлен эффект усиления процесса текстурообразования электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы, направленной вдоль оси текстуры.

2. Проведен сопоставительный анализ степени текстурованности электроосажденных металлов, полученных при разных направлениях силового воздействия в процессе их фазообразования. Установлено, что как подавление процесса формирования текстуры (при силовом влиянии против ее оси), так и усиление процесса текстурообразования (при воздействии силы вдоль оси текстуры) происходит в электроосаждаемых металлах при сравнительно небольших перегрузках. Дальнейшее же силовое воздействие на электроосаждаемые металлы в процессе их фазообразования приводит лишь к незначительному изменению степени их текстурованности.

3. Выявлено, что действие центробежной силы в направлении, противоположном оси текстуры, оказывает значительно большее влияние на процесс текстурообразования электроосаждаемых металлов по сравнению с силовым воздействием вдоль оси текстуры.

4. Полученные результаты доказывают достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

Литература

1. Гирин, О. Б. Подавление текстурообразования электроосаждаемых металлов при силовом влиянии противоположно оси текстуры [Текст] / О. Б. Гирин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 1/5. – С. 21-25.

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 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – Weinheim : WILEY-VCH, 2000. – V. 8. – P. 183-188.
3. 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. – V. 8. – P. 189-194.
4. Girin, O. B. Phase and Structure Formation of Metallic Materials Electrodeposited via a Liquid State Stage: New Experimental Proof [Text] / O. B. Girin // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – Vol. 303-304. – P. 99-105.
5. Girin, O. B. Phase Formation through a Stage of Liquid State in Metallic Materials being Electrodeposited: Recent Experimental Proofs [Text] / O. B. Girin // International Journal of Material Science. – 2012. – V. 2, №4. – P. 108-118.
6. Вассерман, Г. Текстуры металлических материалов [Текст] : монография / Г. Вассерман, И. Гревен ; пер. с нем. В. Я. Агароника. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1969. – 654 с.
7. Гирин, О. Б. Увеличение плотности электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы [Текст] / О. Б. Гирин, И. Д. Захаров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 5/5. – С. 4-7.
8. Способ рентгеновского дифрактометрического анализа текстурованных материалов [Текст] : пат. 1629828 Рос. Федерация: МКИ5 G 01 N 23/20 / Гирин О. Б., Воробьев Г. М., ; заявитель и патентообладатель Днепропетровский металлург. ин-т. – №4618592/25 ; заявл. 12.12.88 ; опубл. 23.02.91, Бюл. № 7. – 2 с.
9. Girin, O. B. Nonconventional X-ray Diffraction Techniques for Coating Characterization [Text] / O. B. Girin // Solidification 1998. – Warrendale : The Minerals, Metals & Materials Society, 1998. – P.161-169.
10. Girin, O. B. Texture of Electrodeposited Copper Coatings as Related to their Substructure, Granular Structure and Surface Morphology [Text] / O. B. Girin, Yu. O. Proshenko, E. P. Kalinushkin // Textures and Microstructures. – 2000. – V. 34, № 2-3. – P. 171-179.
11. Вишняков, Я. Д. Теория образования текстур в металлах и сплавах [Текст] : монография / Я. Д. Вишняков, А. А. Бабарэко, С. А. Владимиров, И. В. Эгиз ; под ред. Н. В. Агеева. – М. : Наука, 1979. – 343 с.
12. Girin, O. B. Texture Development and Texture/Property Relations in Electrodeposits [Text] / O. B. Girin // Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits. – Warrendale : TMS, 1995. – P. 103-114.

*Аналізується отримане уточнене прогно-
стичне кінетичне рівняння процесу просо-
чування волокнистих наповнювачів епоксид-
ними зв'язуючими з використанням класичної
теорії фільтрації з урахуванням структур-
них характеристик волокнистих наповнювачів
як капілярно-пористих тіл, а також техноло-
гічних параметрів процесу — зусилля натя-
нення волокнистих наповнювачів, реологічних
властивостей епоксидних зв'язуючих і тиску
при просочуванні. Вказані шляхи інтенсифікації
процесу просочування*

*Ключові слова: кінетика, процес, просочу-
вання, волокнистий наповнювач, композиція,
епоксид, полімер*

*Анализируется полученное уточненное про-
гностическое кинетическое уравнение процесса
пропитки волокнистых наполнителей эпоксид-
ными связующими с использованием класси-
ческой теории фильтрации с учетом струк-
турных характеристик волокнистых
наполнителей как капиллярно-пористых тел,
а также технологических параметров процес-
са — усилия натяжения волокнистых напол-
нителей, реологических свойств эпоксидных свя-
зующих и давления при пропите. Указаны пути
интенсификации процесса пропитки.*

*Ключевые слова: кинетика, процесс, утечки,
волокнистый наполнитель, композиция, эпок-
сид, полимер*

УДК 535.024: 620.168: 678.02: 678.5.059

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ПРОСОЧУВАННЯ ВОЛОКНИСТИХ НАПОВНЮВАЧІВ КОМПОЗИЦІЯМИ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ

О. Є. Колосов

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: a-kolosov@ukr.net; a-kolosov@i.ua

В. І. Сівецький

Кандидат технічних наук, професор*

Л. А. Кричківська*

О. П. Колосова

Науковий співробітник**

*Кафедра хімічного, полімерного та
силікатного машинобудування

**Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут”

пр. Перемоги 37, м. Київ, Україна, 03056