

силикатном расплаве вюстита с незначительным количеством магнетита

3. Для агломерата, восстановленного на 74,54...92,30%, наблюдали один эндотермический эффект. Увеличение степени восстановления агломерата от 74,54 до 93,20 % повышает начало температуры эндотермического эффекта от 1180 до 1190 °С., что соответствует плавлению силикатной части и продуктов восстановления.

4. Теплота плавления силикатов в невозстановленном агломерате составляет 246,3 Дж/г. По мере увеличения степени восстановления теплота плавления неметаллической составляющей агломерата уменьшается и для агломерата, восстановленного на 93,20 %, не превышает 78,54 Дж/г.

#### Литература

1. Берг Л.Г. Введение в термографию [Текст] / Л.Г.Берг. - М.: Наука, 1969. – 395 с.
2. Недумов Н.А. Высокотемпературный метод бесконтактной термографии [Текст] / Н.А.Недумов // Журнал физической химии. – 1960. - № 1. - С.184-191.
3. Гаврилко С.А. Определение теплоемкости восстановленных агломератов термографическим методом [Текст] / С.А. Гаврилко, Ю.М. Потехня, Р.Г. Рихтер // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1974. - № 10. – С.23-25.
4. Некоторые теплофизические свойства доменных шлаков [Текст] / С.А. Гаврилко, Ю.М. Потехня, Р.Г. Рихтер Р.Г. [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1977. - № 10. – С.15-17.
5. Карякин Л.И. Петрография огнеупоров [Текст] / Л.И. Карякин. - Харьков: ГНТИ по черной металлургии, 1962. - 314 с.

**Установлена зміна форми осадів електроосаджуваних металів під впливом відцентрової сили, що включає приріст довжини і товщини осадів у напрямку дії сили зі зміною їх конфігурації в залежності від величини перевантаження**

**Ключові слова: форма осаду, електроосаджуваний метал, відцентрова сила**

**Установлено изменение формы осадков электроосаждаемых металлов под влиянием центробежной силы, включающее прирост длины и толщины осадков в направлении действия силы с изменением их конфигурации в зависимости от величины перегрузки**

**Ключевые слова: форма осадка, электроосаждаемый металл, центробежная сила**

**Change of form of the deposits of metals being electrodeposited under the influence of a centrifugal force including growth of length and thickness of deposits in the direction of the action of the force with modification of their configuration depending on value of the g force is found**

**Keywords: form of deposit, metal being electrodeposited, centrifugal force**

УДК 669.268

## ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ ОСАДКОВ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СИЛЫ

**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  
Контактный тел.: (0562) 46-13-21, факс: (0562) 47 33 97  
E-mail: girin@ua.fm

### 1. Введение

В работах [1,2] установлены эффекты увеличения плотности электроосаждаемых металлов и волнообразного течения их поверхностных слоев под действи-

ем центробежной силы. Полученные результаты доказывают достоверность явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния. Данная статья посвящена

дальнейшей экспериментальной проверке справедливости открытого явления.

---

## 2. Идея работы

---

Идея серии экспериментов, направленных на доказательство достоверности обсуждаемого явления, заключалась в следующем. Известно, что металлический материал в жидком состоянии в отличие от материала в твердом состоянии характеризуется очень малой сдвиговой прочностью [3].

Следовательно, жидкий металлический материал принципиально отличается от твердого его способностью изменять свою форму под влиянием действующей силы. Поэтому, если металлический материал в процессе электрохимического осаждения действительно проходит стадию жидкого состояния, то при воздействии на него центробежной силой параллельно фронту кристаллизации следует ожидать изменения формы осадка в направлении действия силы. Действительно, вследствие затвердевания металлической жидкости, сдвинутой относительно катода, на которой происходит электроосаждение, вполне вероятен прирост длины и толщины осадка, а также изменение его конфигурации в направлении действия силы.

---

## 3. Материал и методика исследования

---

Для реализации вышеизложенной идеи исследовали изменение формы осадков электроосаждаемой меди и никеля под влиянием центробежной силы, действующей параллельно фронту кристаллизации. Центробежную силу, пропорциональную нормальному ускорению  $kg$  (где  $k$  – коэффициент перегрузки), изменяли соответственно значениям  $kg$  от  $1g$  до  $1256g$  [1,2].

Катод закрепляли в ячейке параллельно ее оси, поэтому при вращении ячейки катод располагался параллельно радиусу ротора, что обеспечивало силовое воздействие на электроосаждаемый металл параллельно фронту кристаллизации. Катодом служили тонкие пластины никеля (при осаждении меди) и меди (в случае осаждения никеля). Вследствие выхода металла по току 99,5-100 % и невозможности движения электролита относительно катода в ячейке в процессе электроосаждения [1,2] было полностью исключено влияние выделения водорода и движения электролита на форму осадков металлов.

Изменение формы осадков электроосаждаемых металлов контролировали с использованием метода растровой электронной микроскопии путем сопоставления изображений дальнего края осадков в направлении действия центробежной силы.

---

## 4. Результаты исследования

---

В результате проведенных исследований установили изменение формы осадков электроосаждаемых металлов под влиянием центробежной силы, действующей параллельно фронту кристаллизации (рис. 1). Так, при обычных условиях электроосаждения, т.е.

когда ротор находился в состоянии покоя (при  $k = 1$ ), дальний край осадка меди был ровным, слегка закругленным к поверхности катода (рис. 1,а). С увеличением перегрузки до  $k = 35$  дальний край осадка утолщался, причем это утолщение имело форму шаровидного сегмента вдоль края катода (рис. 1,б).

Наблюдаемое изменение формы медного осадка объясняется тем, что образующиеся кластеры электроосаждаемой меди, находящиеся в жидком состоянии, сдвигаются к краю катода под действием центробежной силы. Сила сцепления затвердевающих кластеров меди с катодом (или с уже затвердевшим участком осадка), по-видимому, превышает по величине центробежную силу. Поэтому действие на электроосаждаемый металл центробежной силы незначительной величины, направленной параллельно фронту кристаллизации, приводит в основном к утолщению края осадка.

Дальнейшее увеличение перегрузки до  $k = 140$  приводит к деформации утолщенного края осадка в направлении действия центробежной силы и появлению явно выраженных участков осадка, выступающих за край катода (рис. 1,в). Резкое изменение формы электроосаждаемого медного осадка наблюдается при увеличении перегрузки до  $k = 558$  (рис. 1,г). При такой перегрузке возникают гроздеобразные участки осадка, возникающие за пределами катода в направлении силового воздействия.

Полученная форма осадка объясняется тем, что при  $k = 558$  центробежная сила по величине, по-видимому, превышает силу сцепления затвердевающих кластеров электроосаждаемой меди с катодом (или с уже затвердевшим участком осадка). Вследствие воздействия на медь в процессе ее электроосаждения центробежной силой значительной величины параллельно фронту кристаллизации происходит существенный сдвиг постоянно обновляемых жидких кластеров меди относительно поверхности осадка. Затвердевание постоянно образующейся жидкой фазы, находящейся под силовым воздействием, приводит как к развитию уже возникших участков осадка за пределами катода, так и к появлению новых участков (рис. 1,г).

Концепция прохождения электроосаждаемыми металлами стадии жидкого состояния наглядно подтверждается дальнейшим изменением формы осадков электроосаждаемой меди с увеличением величины центробежной силы. Как видно из рис. 1,д, увеличение силового воздействия на электроосаждаемую медь до перегрузки  $k = 872$  сопровождается ростом и разветвлением участков осадка, выходящих за край катода.

Особенно впечатляют результаты эксперимента, полученные при воздействии на электроосаждаемую медь центробежной силой, пропорциональной ускорению  $1256g$ . Рис. 1,е свидетельствует, что дальний край медного осадка в направлении такого силового воздействия принципиально изменил свою форму по сравнению с исходным состоянием (рис. 1,а). Так, край медного осадка характеризуется разросшимися древовидными участками, значительно выступающими за пределы катода не только в направлении действия силы, но и в других направлениях (рис. 1,е).

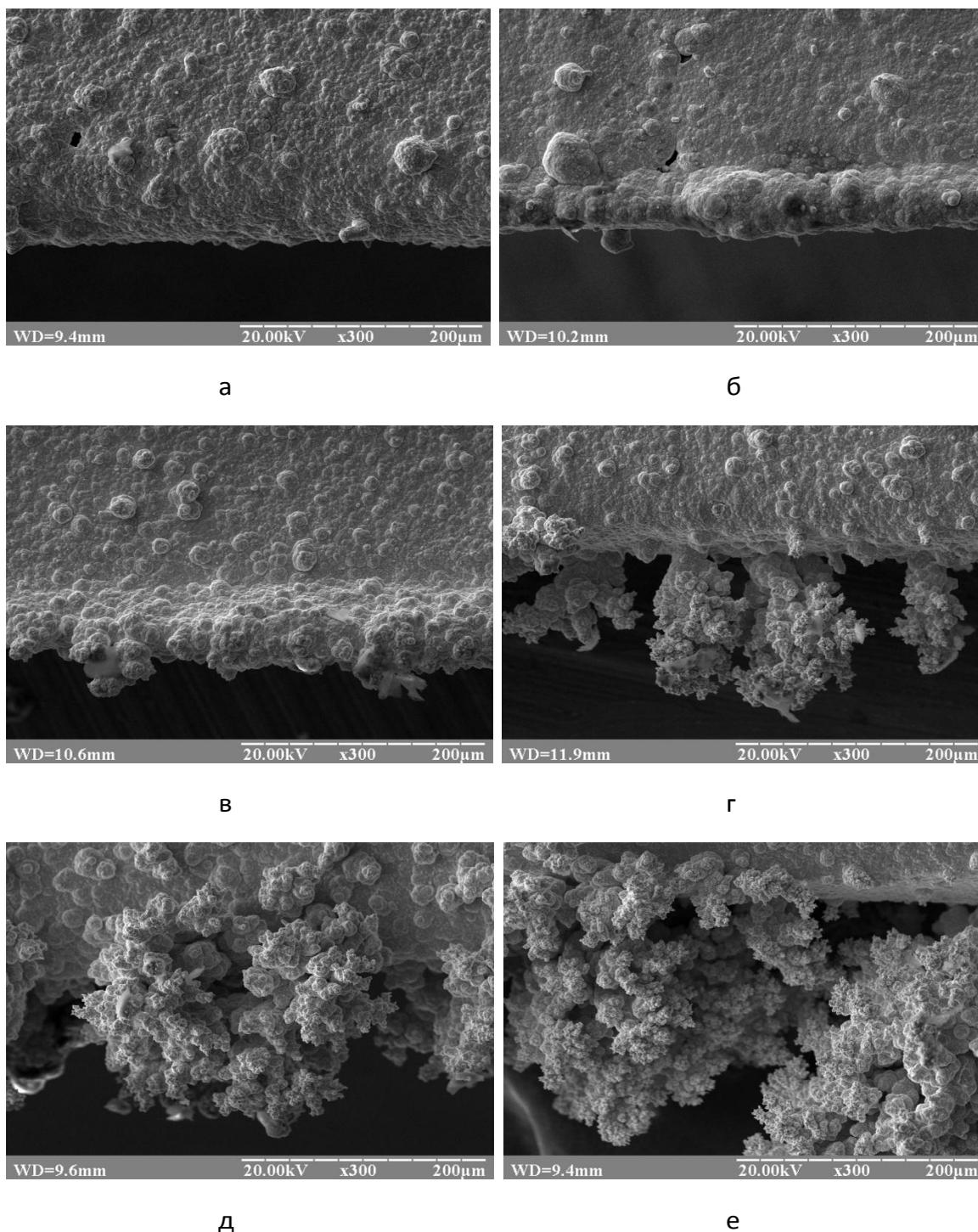


Рис. 1. Растровые электронно-микроскопические изображения дальнего края медных осадков, иллюстрирующие изменение их формы в процессе электроосаждения под влиянием центробежной силы, пропорциональной ускорению 1g (а) — исходное состояние, 35g (б), 140g (в), 558g (г), 872g (д) и 1256g (е). Сила направлена сверху вниз

Для уточнения конфигурации медных осадков, сформированных при различных перегрузках, сопоставили изображения дальнего края осадков, полученных при малом увеличении микроскопа. Так, при воздействии на электроосаждаемую медь центробежной силой, пропорциональной небольшому ускорению,

наблюдается в основном наращивание толщины края осадков (рис. 2,а). При силовом же воздействии, пропорциональном значительным ускорениям, помимо наращивания толщины края осадков происходит прирост их длины в направлении действия силы (на величину древовидных участков) (рис. 2,б).

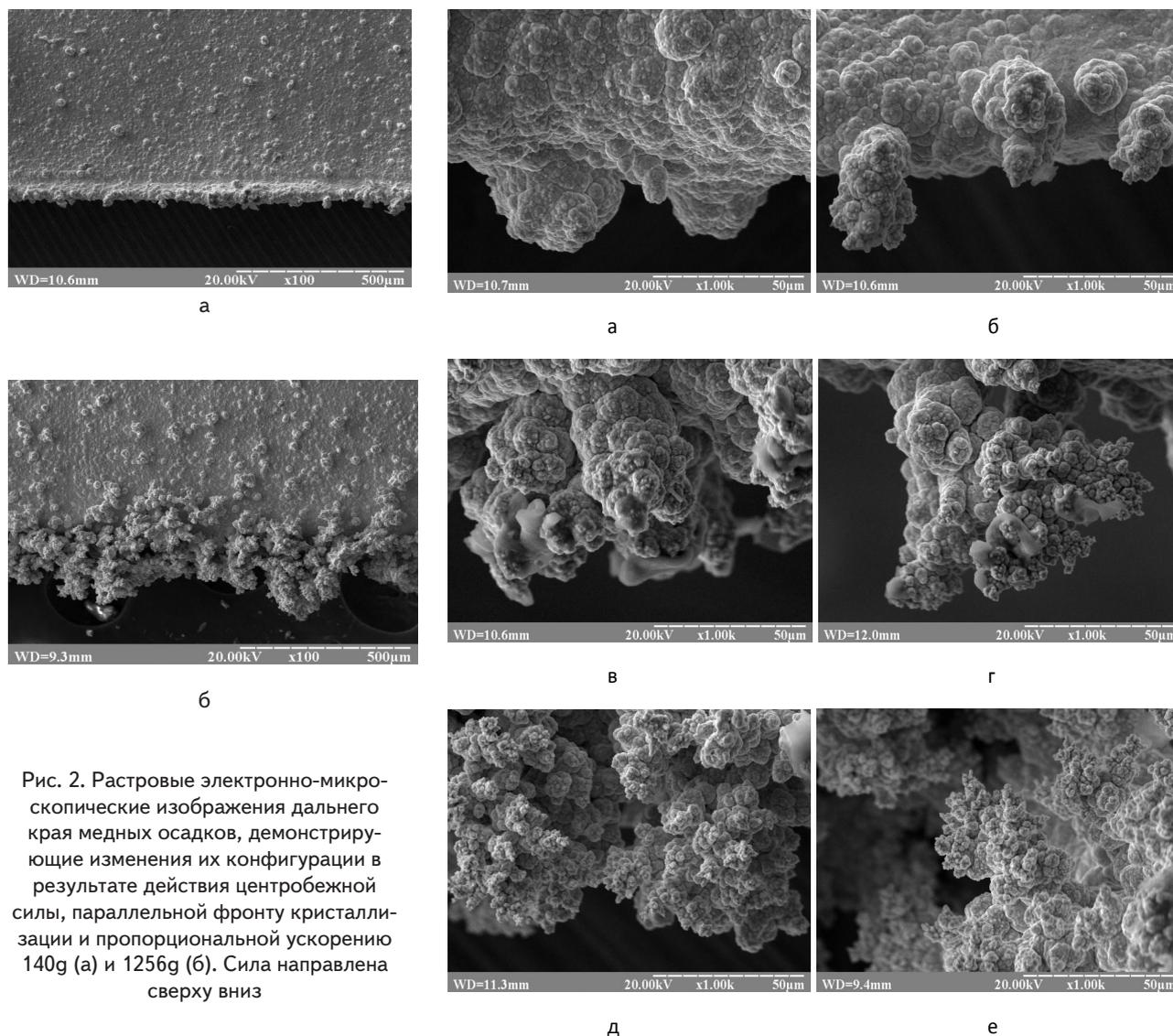


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения дальнего края медных осадков, демонстрирующие изменения их конфигурации в результате действия центробежной силы, параллельной фронту кристаллизации и пропорциональной ускорению 140g (а) и 1256g (б). Сила направлена сверху вниз

Рис. 3. Растровые электронно-микроскопические изображения дальнего края медных осадков, показывающие морфологию участков, выступающих за край катода. Осадки получены методом электроосаждения при силовом воздействии, пропорциональном ускорению 35g (а), 140g (б), 314g (в), 558g (г), 872g (д) и 1256g (е). Сила направлена сверху вниз

При анализе морфологии участков осадка, выступающих за пределы катода в направлении действия а силы (рис. 3), можно увидеть, что при небольшой перегрузке ( $k = 35$ ) эти участки состоят из полукруглых капель, сформированных из множества мелких затвердевших глобулярных кластеров (рис. 3,а). С увеличением перегрузки до  $k = 140$  глобулярная форма поверхности осадка сохраняется, однако выступающие участки принимают форму наростов, имеющих вытянутую форму (рис. 3,б).

Дальнейшее увеличение силового воздействия до  $k = 314$  приводит к формированию более разветвленных и рельефных участков электроосаждаемой меди за пределами катода (рис. 3,в). При перегрузках  $k = 558$  и  $872$  размер частиц выступающих участков уменьшается, они становятся сплюснутыми и приобретают более дифференцированное строение (рис. 3,г,д).

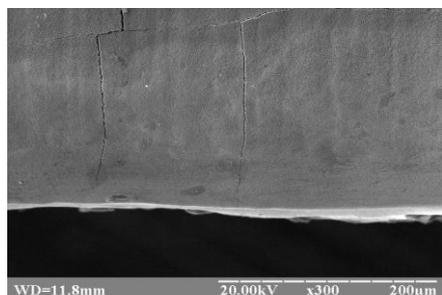
Электроосаждение меди при больших силовых перегрузках ( $k = 1256$ ) сопровождается кардинальным изменением морфологии участков осадка, выступающих за край катода. Размер частиц этих участков значительно уменьшается, приобретает дискообразную и веретенообразную формы, их рост осуществляется

в различных направлениях. Так, в центре рис. 3,е показан участок осадка за пределами катода, развивающийся навстречу силовому воздействию.

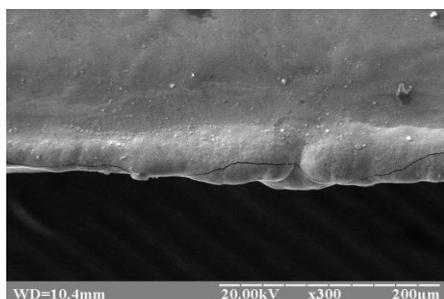
Установленный эффект изменения формы осадков электроосаждаемой меди под влиянием центробежной силы полностью подтверждается результатами анализа дальнего края никелевых осадков, полученных при различном силовом воздействии в процессе их электроосаждения (рис. 4). Согласно полученным данным, силовое воздействие на электроосаждаемый никель приводит к приросту длины и толщины осадков в направлении действия силы с изменением их конфигурации в зависимости от величины перегрузки.

Так, при небольшой перегрузке ( $k = 35$ ) обсуждаемое изменение формы проявляется в утолщении края никелевого осадка (рис. 4,б). Такое утолщение в виде шаровидного сегмента имеет более четкие очертания по сравнению с аналогичным утолщением края мед-

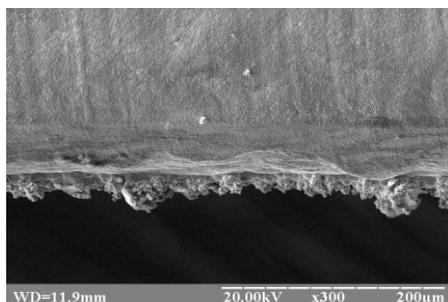
ного осадка (рис. 1,б). Это объясняется, по-видимому, более мелкокристаллической структурой электроосаждаемого никеля по сравнению со структурой меди.



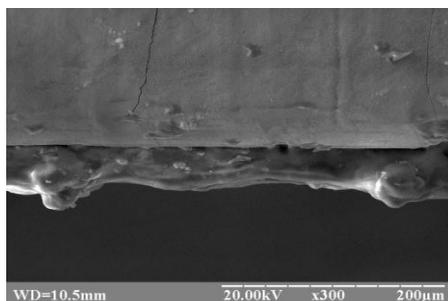
а



б



в



г

Рис. 4. Растровые электронно-микроскопические изображения дальнего края никелевых осадков, демонстрирующие изменение их формы в процессе электроосаждения под действием центробежной силы, пропорциональной ускорению 1g (а) — исходное состояние, 35g (б), 314g (в) и 872g (г). Сила направлена сверху вниз

Дальнейшее изменение формы осадка электроосаждаемого никеля с увеличением перегрузки проявляется в постепенном приросте его длины в направлении действия центробежной силы (рис. 4,в).

Рис. 4,г иллюстрирует новую форму никелевого осадка, полученную в результате значительного силового воздействия ( $k = 872$ ) параллельно фронту его кристаллизации в процессе электроосаждения. Эта форма характеризуется наличием слоя затвердевшей жидкой фазы никеля толщиной 40-50 мкм за пределами медного катода вдоль его края. Многослойные наплывы в направлении действия силы, сглаженный рельеф и глобулярные утолщения этого наращенного слоя свидетельствуют о его формировании путем затвердевания волнообразных слоев металлической жидкости.

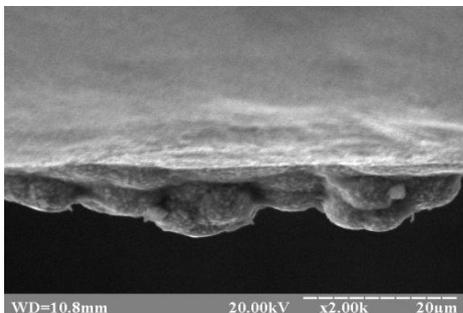
Как результат затвердевания металлической жидкой фазы можно рассматривать участки никелевого осадка, выступающие за край катода в направлении силового воздействия (рис. 5). Следует отметить, что морфология выступающих участков осадков электроосаждаемых металлов (никеля и меди), полученных при небольшом силовом воздействии мало отличается друг от друга (рис. 5,а,б и рис. 3,а,б). С увеличением же перегрузки различия в морфологии участков никеля и меди становятся более существенными, однако общая тенденция в дифференциации строения выступающих участков соблюдается (рис. 5,в,г и рис. 3,в,г).

Особенностью конфигурации никелевых осадков при силовом воздействии параллельно фронту их кристаллизации является волнообразная форма дальнего края осадка в направлении действия центробежной силы (рис. 6,а). Эта форма края осадка аналогична волнообразной форме края медного осадка (рис. 2,б), однако сформирована она не вследствие роста древоподобных участков, а за счет скопления на краю осадка глобулярных частиц.

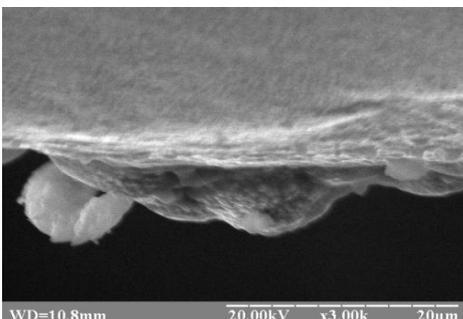
С увеличением перегрузки размер глобулярных частиц несколько уменьшается, а волнообразная форма края осадка трансформируется в прямолинейную (рис. 6,б). Из рис. 6,в,г отчетливо видно, что некоторые глобулярные частицы практически вросли в никелевую матрицу, что свидетельствует о ее затвердевании из жидкого состояния. Причем эффект вставания частиц в матрицу усиливается при повышенных перегрузках.

Следует отметить, что с усилением перегрузки в течение электроосаждения металлов увеличивается количество стекловидных фрагментов затвердевшей пены [2], вросших в края выступающих участков осадков (рис. 3,в-е, 5,в,г и 6,г). В отличие от осадков меди никелевые осадки содержат такие включения не только на краях выступающих участков, но и на поверхности вблизи краев.

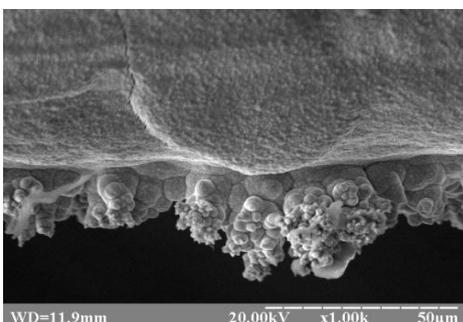
Таким образом, изменение формы осадков металлов в процессе их электрохимического осаждения при силовом воздействии, направленном параллельно фронту кристаллизации, свидетельствует о прохождении электроосаждаемыми металлическими материалами стадии жидкого состояния.



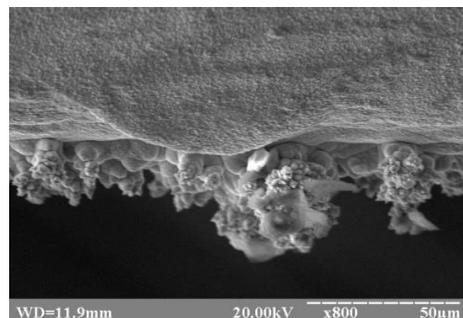
а



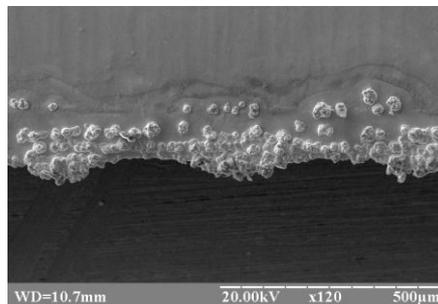
б



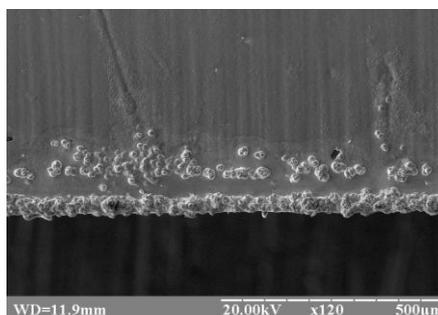
в



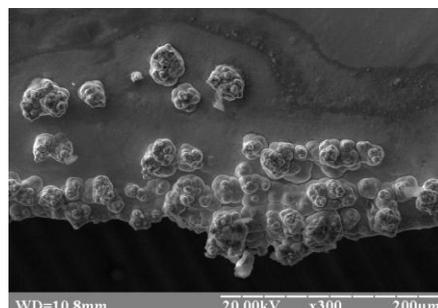
г



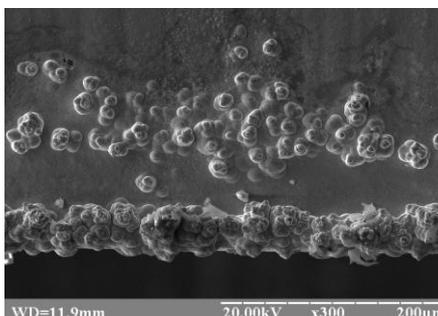
а



б



в



г

Рис. 5. Растровые электронно-микроскопические изображения дальнего края никелевых осадков, иллюстрирующие морфологию участков, выступающих за пределы катода. Осадки получены методом электроосаждения при силовом воздействии, пропорциональном ускорению 140g (а,б) и 314g (с,д). Сила направлена сверху вниз

Рис. 6. Растровые электронно-микроскопические изображения дальнего края никелевых осадков, показывающие особенности их конфигурации при силовом воздействии, пропорциональном ускорению 140g (а,в) и 558g (б,г). Сила направлена сверху вниз

## 5. Выводы

1. На основании модельных экспериментов установлено изменение формы осадков электроосаждаемых металлов под влиянием центробежной силы, включающее простоты длины и толщины осадков в

направлении действия силы с изменением их конфигурации в зависимости от величины перегрузки.

2. Полученные результаты доказывают достоверность явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния.

## Литература

1. 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. 4–6.
2. Гирин, О. Б. Волнообразное течение поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы [Текст] / О. Б. Гирин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 5/5. – С. 22–27.
3. Оно, А. Затвердевание металлов [Текст] / А. Оно ; пер. с англ. Э. В. Захарченко. – М. : Металлургия, 1980. – 152 с.

*Досліджено вплив фонові домішки кисню на дефектну підсистему твердого розчину  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ . На основі експериментальних результатів і кристаллоквазіхімічних моделей у матеріалі розраховано концентрацію носіїв струму і точкових дефектів*

*Ключові слова: твердий розчин, дефекти, сфалерит, кисень*

*Исследовано влияние фоновой примеси кислорода на дефектную подсистему твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ . На основании экспериментальных результатов и кристаллоквазіхимических моделей в материале рассчитана концентрация носителей тока и точечных дефектов*

*Ключевые слова: твердый раствор, дефекты, сфалерит, кислород*

*The influence of background impurities of oxygen to defective subsystem solid solution  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  is researched. Based on experimental results and the crystalloquasichemical models in the material is calculated carrier density and point defects*

*Keywords: solid solution, defects, sfaleryt, oxygen*

УДК 535.3, 535.5

# ВПЛИВ ФОНОВОЇ ДОМІШКИ КИСНЮ НА ДЕФЕКТНУ ПІДСИСТЕМУ $CD_{1-x}ZN_xTE$

**А. М. Дмитрів**

Кандидат хімічних наук, доцент\*  
Контактний тел.: (0342) 58-27-20  
E-mail: dmytriv-ang@mail.ru

**О. Л. Сав'як**

Асистент\*\*  
Контактний тел.: (0342) 53-13-22

**О. В. Боднарчук**

Кандидат хімічних наук, доцент  
\*Кафедра хімії  
Івано-Франківський національний медичний університет  
вул. Галицька, 124 а, м. Івано-Франківськ, Україна, 76008  
Контактний тел.: (0342) 58-27-20  
E-mail: olesya\_bodn@mail.ru

**І. Д. Сиротинська**

Кандидат хімічних наук, доцент  
\*\*Кафедра біохімії з курсом біонеорганічної, фізколоїдної та біорганічної хімії Івано-Франківського національного медичного університету  
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018  
Контактний тел.: (0342) 53-13-22  
E-mail: irenka.933@gmail.com