

*На основі модельних експериментів виявлено виникнення хімічних сполук на межі розділу між електроосаджуваним металом і металевим катодом. Одержаний результат свідчить про достовірність явища електрохімічного фазоутворення металевих матеріалів через стадію рідкого стану*

*Ключові слова: хімічна сполука, електроосаджуваний метал, електрохімічне фазоутворення*

*На основании модельных экспериментов обнаружено возникновение химических соединений на границе раздела между электроосаждаемым металлом и металлическим катодом. Полученный результат свидетельствует о достоверности явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния*

*Ключевые слова: химическое соединение, электроосаждаемый металл, электрохимическое фазообразование*

*On the basis of the model experiments the appearance of chemical compounds at the interface between a metal being electrodeposited and metallic cathode is found. The obtained result proves the validity of the phenomenon of electrochemical phase formation of metallic materials via the stage of a liquid state*

*Keywords: chemical compound, electrodeposited metal, electrochemical formation*

# ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫМ МЕТАЛЛОМ И КАТОДОМ

**О.Б. Гирин**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой\*  
E-mail: girin@ua.fm

**М.Т. Величко**

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник\*  
\*Кафедра материаловедения  
Украинский государственный химико-технологический университет  
пр-т Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49005  
Контактный тел.: (056) 753-58-29

## 1. Введение

В результате обобщения данных экспериментальных исследований было установлено неизвестное ранее явление электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния [1-4]. Это явление заключается в том, что при электрохимическом осаждении металлического материала в водной среде на твердый катод происходит образование переохлажденной металлической жидкости и быстрое затвердевание ее при температуре осаждения в виде кристаллической или/и аморфной фазы.

Обнаруженное явление подтверждается образованием интерметаллидов и эвтектик в электроосаждаемых металлических сплавах; формированием карбидов и гидридов в электроосаждаемых переходных металлах, легированных углеродом и водородом; взаимной диффузией атомов электроосаждаемого металла и металлического катода [5-9].

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

## 2. Идея работы

Идея серии экспериментов, направленных на выяснение достоверности рассматриваемого явления, состояла в следующем. Известно, что при производстве электрохимически луженой жести используется технологическая операция оплавления нанесенного оловянного покрытия [10]. В результате взаимодействия жидкого олова и твердой стальной основы формируется химическое соединение в виде интерметаллида  $FeSn_2$  [11].

Если обсуждаемое явление действительно справедливо, то следует ожидать возникновения химического соединения  $FeSn_2$  на границе раздела между оловом и сталью уже в процессе электрохимического лужения при комнатной температуре. Действительно, факт формирования химического соединения на границе раздела между электроосаждаемым металлом и металлическим катодом при низкой температуре будет свидетельствовать о достоверности явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния.

### 3. Материал и методика исследования

Чтобы проверить вышеизложенную идею, исследовали фазовый состав переходного слоя между оловянным покрытием и стальной основой непосредственно после процесса электроосаждения. Оловянные покрытия осаждали на жель марки 08кп в сернокислом электролите при комнатной температуре и плотности тока  $25 \text{ А/дм}^2$ . Толщина слоя олова при этом составляла всего  $0,01 \text{ мкм}$ , что позволило значительно уменьшить ослабление интенсивности рентгеновских лучей, отраженных переходным слоем между оловянным покрытием и стальной основой.

Для сравнительного анализа полученных результатов использовали промышленные образцы электрохимически луженой ( $0,3 \text{ мкм}$ ) оплавленной жести, в которых факт наличия интерметаллида  $\text{FeSn}_2$  не вызывал сомнения. Кроме того, с целью повышения точности эксперимента изготовили эталон  $\text{FeSn}_2$  путем отжига в вакууме при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 45 мин образца электрохимически луженой оплавленной жести.

В связи с необходимостью получения достоверной информации о фазовом составе очень тонкого слоя на поверхности массивной основы усовершенствовали метод рентгеновского фазового анализа. Так, если при исследовании фазового состава массивной основы нет принципиальной разницы, от каких слоев основы отражаются рентгеновские лучи, то в случае анализа очень тонкого слоя на поверхности основы необходимо, чтобы в формировании дифракционной картины участвовали рентгеновские лучи, отраженные от атомных плоскостей материала этого слоя. В случае невыполнения этого условия на полученной дифрактограмме будут отсутствовать дифракционные максимумы материала исследуемого слоя и, учитывая большую проникающую способность рентгеновских лучей, дифрактограмма будет состоять лишь из максимумов материала основы.

Для участия в дифракции рентгеновских лучей, отраженных от атомных плоскостей материала исследуемого слоя, необходимо, чтобы поверхность этого слоя строго касалась фокусирующей окружности рентгеновского дифрактометра [12]. С целью осуществления такой прецизионной фиксации исследуемого образца в гониометрической приставке относительно первичного рентгеновского пучка и фокусирующей окружности дифрактометра провели автоматизацию и модернизацию рентгеновского дифрактометра ДРОН-2. В этом комплексе работ основная задача состояла в разработке и изготовлении контроллера управления рентгеновской гониометрической приставкой. Схема разработанного такого контроллера представлена на рис. 1.

Исследование фазового состава переходного слоя между оловянным покрытием и стальной основой проводили с помощью автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в  $\text{Cr-K}_\alpha$  излучении.

Выбор такого рентгеновского излучения с максимальной возможной длиной волны обусловлен необходимостью более точного определения межплоскостных расстояний небольшого количества искомой фазы.

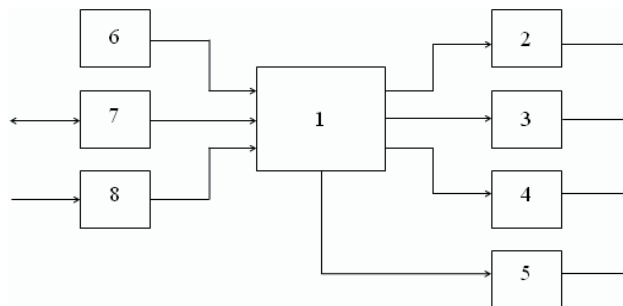


Рис. 1. Схема контроллера управления рентгеновской гониометрической приставкой: 1 — микроконтроллер; 2 — блок управления шаговым двигателем по координате X; 3 — блок управления шаговым двигателем по координате Y; 4 — блок управления синхронным двигателем; 5 — формирователь сигналов с фотодатчиком; 6 — клавиатура; 7 — интерфейс последовательного порта; 8 — формирователь счетных импульсов

### 4. Результаты исследования

В результате проведенных исследований установили наличие химического соединения  $\text{FeSn}_2$  на границе раздела между электроосажденным оловом и стальной основой. Так, на дифрактограмме неоплавленного покрытия толщиной  $0,01 \text{ мкм}$ , электрохимически осажденного на стальную жель, четко зафиксированы дифракционные максимумы (211), (220) и (310) фазы  $\text{FeSn}_2$  (рис. 2,б). При этом, согласно справочным данным, максимумы (211) и (310) фазы  $\text{FeSn}_2$  являются самыми интенсивными.

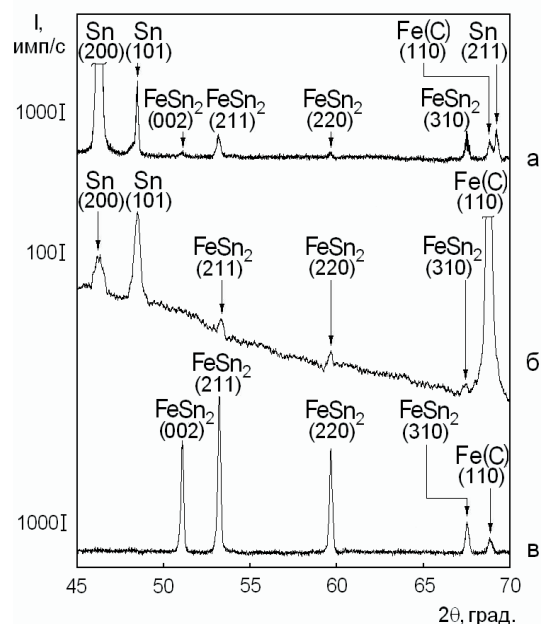


Рис. 2. Дифрактограммы, демонстрирующие наличие химического соединения  $\text{FeSn}_2$  на границе раздела между электроосажденным оловом и стальной основой: а — промышленный образец электрохимически луженой ( $0,3 \text{ мкм}$ ) оплавленной жести, б — экспериментальный образец электрохимически луженой ( $0,01 \text{ мкм}$ ) неоплавленной жести, в — эталон фазы  $\text{FeSn}_2$

Совпадение экспериментальных и справочных данных дифракционных характеристик химического соединения  $\text{FeSn}_2$ , а также соответствие положения дифракционных максимумов этого соединения на дифрактограммах образцов электрохимически луженой оплавленной жести (рис. 2,а), электрохимически луженой неоплавленной жести (рис. 2,б) и эталона фазы  $\text{FeSn}_2$  (рис. 2,в) убедительно доказывают факт возникновения химического соединения  $\text{FeSn}_2$  в процессе электрохимического фазообразования оловянного покрытия.

В пользу полученных данных свидетельствуют результаты работы [13], в которой методом мёссбауэровской спектроскопии нахождение обнаружено образование химического соединения на границе раздела между слоем электрохимически осажденного олова и железной подложкой.

Факт установления на такой границе раздела химического соединения, которое не может возникнуть при низкой температуре иначе как в результате взаимодействия жидкой фазы электроосаждаемого металла с твердой фазой металлического катода, позволяет сделать вывод о прохождении электроосаждаемыми металлами стадии жидкого состояния.

Чтобы убедиться в справедливости сделанного вывода, провели аналогичные исследования границы раздела между электроосажденным хромом и стальной основой.

Хром осаждали на жечь марки 08кп в универсальном электролите при обычном режиме (температура  $55^\circ\text{C}$  и плотность тока  $60 \text{ А/дм}^2$ ). Исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 175 кВ. Образцы хрома толщиной 0,002 мкм готовили для исследования путем растворения стальной основы в 20 % растворе  $\text{HNO}_3$ .

В результате проведенных исследований установили, что электрохимически осажденный хром имеет мелкокристаллическую структуру, состоящую из зерен размером  $0,2 \times 3 \text{ мкм}$ , вытянутых вдоль направления прокатки жести (рис. 3, а,б).

На микроэлектроннограмме (рис. 3,в) наряду с рефлексами хрома в районе малых углов обнаружены дополнительные рефлексы, межплоскостные расстояния которых равны  $0,297 \text{ нм}$ ,  $0,251 \text{ нм}$  и  $0,171 \text{ нм}$ . Эти значения практически полностью совпадают с межплоскостными расстояниями хромовой шпинели  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  (хромита):  $0,295 \text{ нм}$ ,  $0,251 \text{ нм}$  и  $0,171 \text{ нм}$ .

Причем, согласно справочным данным, дифракционная характеристика  $0,251 \text{ нм}$  отвечает самому интенсивному дифракционному максимуму.

Поскольку такая шпинель является основной структурной составляющей шлака, который образуется на поверхности жидкого высокохромистого железного сплава, то полученный результат подтверждает сделанный ранее вывод.

В пользу полученных данных свидетельствуют также результаты работы [14], в которой с помощью метода электронографии на отражение установлено наличие фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  в переходном слое хром-железо при электроосаждении хрома на железо.

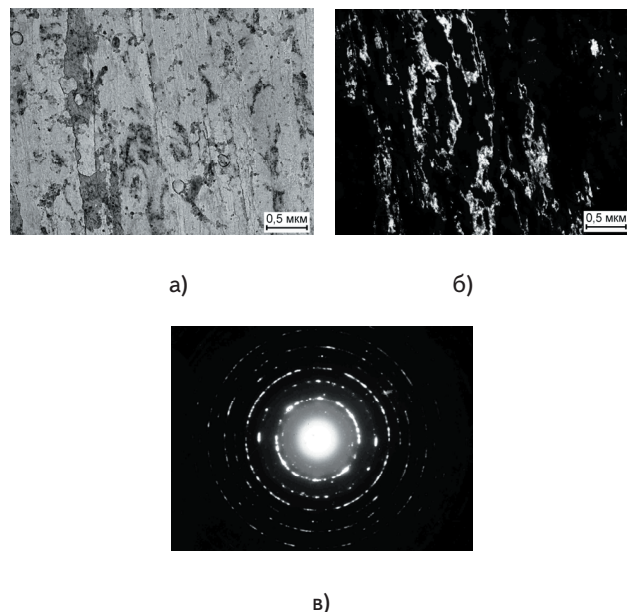


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения образца электроосажденного хрома толщиной 0,002 мкм: а – светлое поле; б – темное поле в свете рефлекса {011}; в – микроэлектроннограмма

## 5. Выводы

1. На основании модельных экспериментов установлено возникновение химических соединений на границе раздела между электроосаждаемым металлом и металлическим катодом.
2. Полученный результат свидетельствует о достоверности явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния.

## Литература

1. Гирин, О. Б. Изменение дифракции рентгеновских лучей, рассеянных металлами в процессе их электролитического осаждения [Текст] / О. Б. Гирин, Г. М. Воробьев // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62, №5. – С. 1347–1349.
2. Girin, O. B. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits [Text] / O. B. Girin // Journal of Electronic Materials. – 1995. – Vol. 24, №8. – P. 947–953.
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 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – Weinheim : WILEY-VCH, 2000. – Vol. 8. – P. 183–188.
4. 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.
5. 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.

6. Гирин, О. Б. Образование эвтектик при электрокристаллизации металлических сплавов [Текст] / О. Б. Гирин, А. П. Клименко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 6. – С. 15–17.
7. Гирин, О. Б. Карбидообразование в электроосаждаемых металлах, легированных углеродом [Текст] / О. Б. Гирин, М. Т. Величко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 5. – С. 18–21.
8. Гирин, О. Б. Формирование интерметаллидов в металлических сплавах при электрохимической кристаллизации [Текст] / О. Б. Гирин, И. Д. Захаров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 4. – С. 63–65.
9. Гирин, О. Б. Взаимная диффузия атомов олова и железа в процессе электрохимического осаждения олова на железную основу [Текст] / О. Б. Гирин, Е. В. Колесник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2008. – № 2. – С. 46–49.
10. Виткин, А. И. Основы теории и технология производства белой жести [Текст] / А. И. Виткин, Д. П. Галкин, Б. И. Берлин. – М. : Металлургия, 1978. – 392 с.
11. Morgan, E. Tinplate and Modern Canmaking Technology [Text] / E. Morgan. – Oxford : Pergamon Press, 1985. – 268 p.
12. Хейкер, Д. М. Рентгеновская дифрактометрия [Текст] / Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин. – М. : Физматгиз, 1963. – 380 с.
13. Vertes, A. Mossbauer Study of Interphase Formation at the Interface of the Electrodeposited Tin Layer and Iron Substrate [Text] / A. Vertes, S. Nagy, M. Z. Awad // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. – 1982. – Vol. 199, №1-2. – P. 367–369.
14. Кудрявцев, Ю. Д. Исследование переходного слоя железо-хром при электролитическом нанесении хромовых покрытий [Текст] / Ю. Д. Кудрявцев, Д. П. Семченко, А. Г. Пилипенко, Л. Н. Новиченко, П. А. Мыщик, А. И. Виткин // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, №3. – С. 395–397.

*Створення технологій сушіння вовни за допомогою електромагнітних полів надвисокої частоти неможливе без знання фізичних параметрів вологою вовни, особливо її діелектричної проникності*

*Ключові слова: діелектрична проникність, волога вовна, електромагнітні поля*

*Создание технологий сушки шерсти с помощью электромагнитных полей сверхвысокой частоты невозможно без знания физических параметров влажной шерсти, в особенности ее диэлектрической проницаемости*

*Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, влажная шерсть, электромагнитные поля*

*Creating hair-drying technology using ultra-high frequency electromagnetic fields is impossible without knowledge of the physical parameters of raw wet wool, in particular the dielectric constant*

*Key words: dielectric constant, raw wet wool, electromagnetic fields*

УДК 677.027.162.537

# АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ СУШКИ ШЕРСТИ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

**И. В. Руженцев**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой

Кафедра метрологии и измерительной техники  
Харьковский национальный университет  
радиоэлектроники

пр. Ленина, 14, г. Харьков, 61016  
Контактный тел.: (057) 702-13-31

## 1. Введение

Повышение конкурентоспособности продукции предприятий текстильной промышленности Украины, возможно как за счет улучшения потребительских свойств продукции, так и за счет снижения ее себестоимости. Значительную часть в себестоимости шерстной продукции составляет сырье, себестоимость которого существенно зависит от ее сушки при первичной

обработке. Существующие технологии, основанные на конвективном способе сушки, обладают значительными недостатками такими как ухудшение природных свойств шерсти и значительное энергопотребление.

Наиболее перспективным способом сушки шерсти является электромагнитная сушка с использованием высокочастотных электромагнитных полей (ЭМП) ввиду ряда таких положительных качеств: небольшое энергопотребление, экологическая чистота производ-