

УДК 669.268

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛОВ

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
E-mail: girin@ua.fm

И.М. Ковенский

Доктор технических наук, профессор, директор
НИИ надежности и безопасности материалов и конструкций, заведующий кафедрой
Кафедра материаловедения и технологии
конструкционных материалов
Тюменский государственный нефтегазовый университет
ул. Володарского, 38, г. Тюмень, Российская Федерация 625000
Контактный тел.: (3452) 25-69-09
E-mail: imkoven@tsogu.ru

Виявлено формування в електроосаджуваних металах високодефектної кристалічної структури, яка відповідає металам, загартованим із рідкого стану. Установлено закономірні зміни характеристик дефектів кристалічної будови металів із збільшенням ступеню переохолодження при їх електроосаженні

Ключові слова: дефект, кристалічна будова, електроосаджений метал

Вьявлено образование в электроосаждаемых металлах высокодефектной кристаллической структуры, отвечающей металлам, закаленным из жидкого состояния. Установлены закономерные изменения характеристик дефектов кристаллического строения металлов с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении

Ключевые слова: дефект, кристаллическое строение, электроосажденный металл

The formation in electrodeposited metals of highly defective crystalline structure corresponding metals hardened from the liquid state is detected. The regular changes in the characteristics of the defects of metals crystalline structure with an increase of overcooling degree during their electrodeposition are set

Keywords: defect, crystalline structure, electrodeposited metal

1. Введение

Недавно установленное явление электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния [1-3] заключается в том, что при электрохимическом осаждении металлического материала в водной среде на твердый катод происходит образование переохлажденной металлической жидкости и быстрое ее затвердевание при температуре осаждения в виде кристаллической или/и аморфной фазы. Обнаруженное явление доказывается изменением формы осадков электроосаждаемых металлов [4] и волнообразным течением их поверхностных слоев [5] под действием центробежной силы, направленной параллельно фронту кристаллизации.

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

2. Идеи работы

Первая идея серии экспериментов, направленных на выяснение достоверности рассматриваемого явления, состояла в следующем. Известно, что в результате закалки из жидкого состояния кристаллический металл содержит избыточную концентрацию вакансий, равную 10^{-4} [6, 7]. Это значение на 15 порядков превышает равновесную концентрацию вакансий в металлах при обычных условиях (10^{-19}) [8].

Поэтому, если электрохимическое фазообразование обусловлено очень быстрым (взрывным) характе-

ром выделения металла вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов из жидкого состояния в более стабильное твердое [1], то следует ожидать наличия в электроосажденном металле очень высокой концентрации вакансий. Образование в электроосаждаемых металлах высокодефектной кристаллической структуры, отвечающей металлам, закаленным из жидкого состояния, будет подтверждать достоверность обсуждаемого явления.

Вторая идея постановки экспериментов заключалась в следующем. Исходя из концепции формирования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния, следует ожидать увеличения дефектности их кристаллической решетки с увеличением степени переохлаждения ΔT при электроосаждении.

Это объясняется тем, что при больших степенях переохлаждения скорость возникновения зародышей кристаллической фазы значительно превышает линейную скорость роста кристаллов. Поэтому с увеличением значений ΔT ожидается повышение концентрации вакансий, уменьшение размера зерен и увеличение плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах. Закономерные изменения характеристик дефектов кристаллического строения металлов с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении будут подтверждать справедливость рассматриваемого явления.

3. Материал и методика исследования

Вышеизложенные идеи проверяли на металлах (меди, никеле, кобальте, железе и хrome), электроосажденных в простых электролитах без органических добавок с использованием обычных режимов получения осадков. В качестве степени переохлаждения ΔT при электроосаждении металлов приняли в первом приближении разность между температурами плавления и электроосаждения металлов.

Учитывая, что на дефекты кристаллического строения оказывает влияние также и плотность тока, для каждого значения переохлаждения выбирали несколько значений плотности тока, соответствующих мягкому, среднему и жесткому режимам электроосаждения.

Основной характеристикой точечных дефектов электроосажденных металлов служила концентрация вакансий, линейных дефектов – плотность дислокаций, а плотность поверхностных дефектов оценивали по средней величине зерен металлов.

Концентрацию вакансий определяли с использованием метода аннигиляции позитронов [9]. Для измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов использовали установку с точно-линейной геометрией и угловым разрешением 1 мрад. Активность источника позитронов $^{22}\text{NaCl}$ (β^+ , γ) составляла 6 мКюри. Для определения концентрации вакансий образцы электроосажденных металлов нагревали в вакууме 0,13 Па ступенчато через каждые 25 °С, контрольные образцы отжигали в течение 1 час при температуре $T = 0,6 \cdot T_{\text{пл}}$.

Плотность дислокаций электроосажденных металлов оценивали с помощью метода рентгеноструктур-

ного анализа на автоматизированных рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-3М в монохроматизированных медном ($U = 20 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$) и молибденовом ($U = 20 \text{ kV}$, $I = 35 \text{ mA}$) излучениях соответственно.

Средний размер зерен определяли на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-100 с цифровой регистрацией сигнала путем комбинации методов светлого и темного поля. Величины плотности дислокаций и зерен металлов усредняли по всем текстурным компонентам с учетом относительной их доли согласно методике [10].

4. Результаты исследования

В результате проведенных исследований установили наличие очень высокой концентрации вакансий в электроосажденных металлах. Так, для образцов электроосажденного хрома значение концентрации вакансий составляло 10^{-2} - 10^{-3} , для электроосажденного железа – 10^{-3} , а для электроосажденных кобальта и никеля – 10^{-3} - 10^{-4} . Такие значения на порядок величины превышают соответствующее значение концентрации вакансий в металлах, закаленных из жидкого состояния, что свидетельствует о сверхбыстрой кристаллизации электроосаждаемых металлов из металлической жидкости.

Следовательно, выявление в электроосаждаемых металлах высокодефектной кристаллической структуры, отвечающей металлам, закаленным из жидкого состояния, подтверждает справедливость концепции прохождения металлами в процессе электроосаждения стадии жидкого состояния.

Следует отметить, что вывод об ультравысокой концентрации вакансий в электроосажденных металлах, соответствующей значениям при предплавленных температурах, сделан в более ранних работах, обобщенных в книгах [11,12]. Однако в этих работах высокая концентрация вакансий рассматривалась, главным образом, как следствие высокого перенапряжения катода при электроосаждении.

Степень переохлаждения при электроосаждении оказывает существенное влияние на концентрацию вакансий в металлах. Так, из **табл. 1** видно, что увеличение значения ΔT примерно на 400 К (по мере перехода от одного металла к другому) приводит к росту концентрации вакансий на порядок.

Значительное влияние оказывает степень переохлаждения при электроосаждении и на плотность дислокаций в металлах. Данные **табл. 2** свидетельствуют, что увеличение переохлаждения примерно на 750 К (по мере перехода от одного металла к другому) сопровождается возрастанием средней плотности дислокаций на три порядка.

Изменение среднего размера зерен металлов с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении представлено в **табл. 3**. Как следует из этой таблицы, зерна электроосаждаемых металлов измельчаются на порядок с увеличением переохлаждения примерно на 750 К (по мере перехода от одного металла к другому).

Следовательно, рассматриваемое явление проявляется в закономерных изменениях дефектов кристал-

лической решетки металлов с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении.

Таблица 1

Изменение концентрации вакансий в металлах с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении

Металл	Степень переохлаждения, К	Плотность тока, А/дм ²	Концентрация вакансий, отн. ед.
Ni	1430	6	10 ⁻⁴
		8	5·10 ⁻⁴
		10	10 ⁻³
Co	1470	15	5·10 ⁻⁴
		30	8·10 ⁻⁴
		45	10 ⁻³
Fe	1510	20	10 ⁻³
		35	5·10 ⁻³
		50	8·10 ⁻³
Cr	1835	20	10 ⁻³
		35	5·10 ⁻³
		50	10 ⁻²

Таблица 2

Влияние степени переохлаждения при электроосаждении металлов на плотность дислокаций

Металл	Степень переохлаждения, К	Плотность тока, А/дм ²	Средняя плотность дислокаций, см ⁻²
Cu	1058	0,5	2,7·10 ⁹
		3,5	2,3·10 ⁹
		6,5	5,8·10 ⁹
Ni	1390	2,5	1,9·10 ¹⁰
		7,5	4,2·10 ¹⁰
		12,5	7,3·10 ¹⁰
Fe	1510	10	9,8·10 ¹⁰
		20	2,6·10 ¹¹
		30	4,4·10 ¹¹
Cr	1810	30	9,3·10 ¹¹
		50	2,6·10 ¹²
		70	5,8·10 ¹²

Таким образом, образование в электроосаждаемых металлах высокодефектной кристаллической структуры, отвечающей металлам, закаленным из жидкого состояния, и закономерные изменения характеристик дефектов кристаллического строения металлов с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении подтверждают справедливость обсуждаемого явления.

Таблица 3

Зависимость размера зерен металлов от степени переохлаждения при их электроосаждении

Металл	Степень переохлаждения, К	Плотность тока, А/дм ²	Средний размер зерен, мкм
Cu	1058	0,5	2,0
		3,5	3,0
		6,5	1,7
Ni	1390	2,5	0,8
		7,5	0,9
		12,5	0,6
Co	1470	10	0,7
		25	0,6
		40	0,5
Cr	1810	30	0,4
		50	0,2
		70	0,1

5. Выводы

1. Выявлено образование в электроосаждаемых металлах высокодефектной кристаллической структуры, отвечающей металлам, закаленным из жидкого состояния.
2. Установлены закономерные изменения характеристик дефектов кристаллического строения металлов с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении.
3. Полученные результаты подтверждают достоверность явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния.

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 [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – Weinheim : WILEY-VCH, 2000. – V. 8. – P. 183–188.
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 [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – Weinheim : WILEY-VCH, 2000. – V. 8. – P. 189–194.
3. 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.
4. Girin, O. B. Formation of the Deposits of Metals being Electrodeposited under the Influence of a Centrifugal Force [Text] / O. B. Girin // The Advanced Science Journal. – 2011. – № 4. – P. 51-58.
5. Girin, O. B. Change of Density and Surface Morphology of Metals being Electrodeposited under the Action of a Centrifugal Force [Text] / O. B. Girin // The Advanced Science Journal. – 2011. – № 3. – P. 11-16.

6. Мирошніченко, И. С. Закалка из жидкого состояния [Текст] : монография / И. С. Мирошніченко. – М. : Металлургия, 1982. – 168 с.
7. Herlach, D. M. Metastable Solids from Undercooled Melts [Text] / D. M. Herlach, P. K. Galenko, D. Holland-Moritz. – Oxford : Elsevier, 2007. – 432 p.
8. Новиков, И. И. Дефекты кристаллического строения металлов [Текст] : учебное пособие / И. И. Новиков. – М. : Металлургия, 1975. – 208 с.
9. Избранные методы исследования в металловедении [Текст] / под ред. Г.-Й. Хунгера ; пер. с нем. А. К. Белявского. – М. : Металлургия, 1985. – 490 с.
10. Girin, O. V. Nonconventional X-ray Diffraction Techniques for Coating Characterization [Text] / O. V. Girin // Solidification 1998. – Warrendale : The Minerals, Metals & Materials Society, 1998. – P.161-169.
11. Ковенский, И. М. Металловедение покрытий [Текст] : учебник для вузов / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин. – М. : СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.
12. Поветкин, В. В. Структура электролитических покрытий [Текст] : монография / В. В. Поветкин, И. М. Ковенский. – М. : Металлургия, 1989. – 136 с.

Змішування полімерів є одним із ефективних способів створення матеріалів з заданим комплексом властивостей. Пропонуються результати дослідження взаємодії розплавів термопластів з різною концентрацією в змішувальній зоні

Ключові слова: коаксіальний зазор, змішування, полімер

Смешивание полимеров является одним из эффективных способов создания материалов с заданным комплексом свойств. Предлагаются результаты исследования взаимодействия расплавов термопластов с различной концентрацией в зоне смешения

Ключевые слова: коаксиальный зазор, смешивание, полимер

The mixing of polymers is one of the most effective ways to create materials with given set of properties. The results of studying the interaction of thermoplastic fusions with different concentrations in the mixing zone are offered

Keywords: coaxial gap, mixing, polymer

Область досліджень. Актуальність проблеми

Процеси змішування мають важливе значення при переробці полімерних матеріалів, тому що якість змішування безпосередньо визначає якість виробу. В багатьох випадках якість змішування оцінюється

за такими параметрами, як накопичена деформація, час перебування, напруження зсуву та ін. Як правило, ці показники є інтегральними і не завжди дають можливість отримати повне уявлення про процес змішування.

УДК 678.057

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЗМІШУВАННЯ В КОАКСІАЛЬНОМУ ЗАЗОРІ

О.С. Сахаров

Доктор технічних наук, професор*
Контактний тел.: 097- 214-82-66

В.І. Сівецький

Кандидат технічних наук, професор*
Контактний тел.: (044) 454-92-77, 050-440-98-95

О.Л. Сокольський

Кандидат технічних наук, доцент*
Контактний тел.: (044) 454-92-77, 066-218-64-76
E-mail: sokolkiev@ukr.net

М.С. Кушнір

Аспірант*
Контактний тел.: 096-549-00-98

С.В. Бех

Студент
*Кафедра хімічного, полімерного та силікатного
машинобудування
Національний технічний університет України „Київський
політехнічний інститут”
пр. Перемоги, 37, корпус 19, м. Київ, 03056
Контактний тел.: 063-949-08-27