

# ИЗМЕНЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ, МОРФОЛОГИИ И ШЕРОХОВАТОСТИ МЕТАЛЛОВ, ЭЛЕКТРО- ОСАЖДАЕМЫХ ПРИ СИЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

**О. Б. Гирин**

Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой\*

E-mail: girin@ua.fm

**И. Д. Захаров**

Старший научный сотрудник\*

E-mail: kafmat@i.ua

\*Кафедра материаловедения  
Украинский государственный химико-  
технологический университет  
пр. Гагарина, 8, Днепропетровск,  
Украина, 49005

*Виконано дослідження впливу зовнішньої силової дії на метали паралельно фронту їх кристалізації в процесі електроосадження. Встановлено ефекти формування анізотропної конфігурації осадів електроосаджуваних металів, згладжування морфології та зменшення шорсткості їх поверхні під впливом зовнішньої сили, спрямованої паралельно фронту кристалізації. Одержаний результат доводить достовірність явища фазоутворення електроосаджуваних металів через стадію рідкого стану*

*Ключові слова: фазоутворення, електроосаджуваний метал, рідкий стан, конфігурація, морфологія, шорсткість, електрохімічна комірка*

*Выполнено исследование влияния внешнего силового воздействия на металлы паралельно фронту их кристаллизации в процессе электроосаждения. Установлены эффекты формирования анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, сглаживания морфологии и уменьшения шероховатости их поверхности под действием внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации. Полученный результат доказывает достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния*

*Ключевые слова: фазообразование, электроосаждаемый металл, жидкое состояние, конфигурация, морфология, шероховатость, электрохимическая ячейка*

## 1. Введение

В работе [1] описано экспериментальное обнаружение и теоретическое обоснование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. Сущность этого явления состоит в том, что при электрохимическом осаждении металла 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. Это явление обусловлено очень быстрым (взрывным) характером выделения металла вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов из жидкого состояния в более стабильное твердое [1].

Достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния доказывается результатами многочисленных экспериментов. Одними из последних таких результатов являются: увеличение плотности металлов, электроосаждаемых при действии внешней силы, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации; преи-

мущественное развитие осадков электроосаждаемых металлов за краем катода при влиянии внешней силы параллельно фронту кристаллизации; и волнообразное течение поверхностных слоев электроосаждаемых металлов в условиях внешнего силового воздействия параллельно фронту кристаллизации [2].

Цель данной работы состояла в дальнейшей экспериментальной проверке справедливости обнаруженного явления.

## 2. Постановка проблемы

Известно, что главное различие твердого и жидкого состояний металла заключается в величине текучести [3]. Текучесть определяется скоростью деформации тела под воздействием статической сдвиговой силы. При этом величина текучести, выраженная в виде вязкости, отличается между твердым и жидким состояниями металла в  $10^{20}$  раз [3].

Поэтому, если фазообразование металла при электроосаждении проходит стадию жидкого состояния, то следует ожидать изменений как в конфигурации осадка, так и в морфологии и шероховатости его поверхности при внешнем силовом воздействии параллельно

фронт кристаллизации. Действительно, вследствие текучести металлической жидкости, которая постоянно обновляется в микроучастках вблизи поверхности электроосаждаемого металла и одновременно испытывает внешнее силовое воздействие, должны проявиться следующие особенности осадка. Во-первых, конфигурация сформированного осадка должна иметь анизотропную форму, вытянутую в направлении силового воздействия. И, во-вторых, морфология поверхности такого осадка должна быть более сглаженной, а его поверхность должна иметь меньшую шероховатость по сравнению с осадком, электроосажденным в обычных условиях.

Формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, сглаживание их морфологии поверхности и уменьшение их шероховатости под действием внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации, будет служить доказательством достоверности рассматриваемого явления.

### 3. Материал и методика исследования

Внешнее силовое воздействие на электроосаждаемый металл параллельно фронту кристаллизации обеспечивали с помощью центробежной установки, описанной в работе [4]. В установке предусмотрен подвод постоянного тока к вращающимся электрохимическим ячейкам центрифуги, а блок управления установкой оснащен датчиком числа оборотов ротора центрифуги. Установка обеспечивала действие центробежной силы, пропорциональной нормальному ускорению  $kg$  (где  $k$  – коэффициент перегрузки) в интервале значений от 1  $g$  до 1256  $g$  (что соответствовало числу оборотов ротора центрифуги в минуту от 0 до 3000 об/мин) [4].

Для проверки вышеизложенной идеи была разработана и изготовлена из оргстекла электрохимическая ячейка с перегородкой между катодом и анодом, имеющей горизонтальную щель в верхней ее части (рис. 1). Наличие такой перегородки с щелью между катодом и анодом и использование электролита с низкой рассеивающей способностью обеспечивали формирование на катоде при электроосаждении небольшого по размеру осадка металла.

Конструктивные особенности электрохимической ячейки полностью исключили возможность движения электролита относительно катода в процессе электроосаждения металла. При работе центрифуги ячейка вращалась вместе с ротором, находясь в горизонтальном положении.

Катод закрепляли на стенке ячейки параллельно ее оси (рис. 1), поэтому при вращении ячейки катод располагался параллельно радиусу ротора. Так как центробежная сила при вращении всегда направлена по радиусу ротора от центра окружности, то при таком расположении катода обеспечивалось внешнее силовое воздействие на электроосаждаемый металл параллельно фронту кристаллизации.

В качестве модельного металла выбрали цинк, который электроосаждали в электролите следующего состава:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  – 450 г/л и  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  – 30 г/л. Выбор этого электролита обусловлен тем, что его рассеивающая способность составляет, по данным

[5], всего 24 %. Результаты испытаний этого электролита на ячейке Херринга-Блюма подтвердили его низкую рассеивающую способность (24 %) при плотности тока  $8,0 \text{ А/дм}^2$ , температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  и кислотности электролита 4,0 рН. Поэтому осадки цинка получали при указанном режиме, что вполне отвечало условиям поставленной задачи. Размеры электродов и объем ячейки обеспечивали объемную плотность тока в ней не более 1 А/л, чтобы избежать нагрева электролита в процессе электроосаждения.

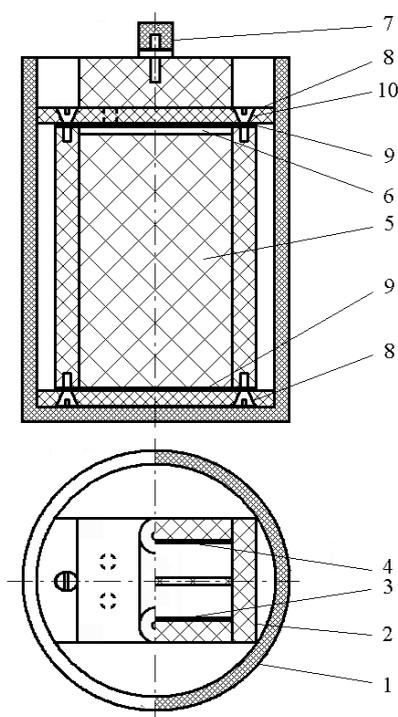


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки с перегородкой между катодом и анодом, имеющей щель:  
1 – стакан центрифуги; 2 – ячейка; 3 – катод;  
4 – анод; 5 – перегородка; 6 – щель в перегородке;  
7 – клеммы токоподвода; 8 – крышка ячейки;  
9 – резиновые герметизирующие прокладки;  
10 – винты крепления

Конфигурацию осадков и морфологию их поверхности изучали с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-106И, работающего в режиме получения изображения во вторичных электронах. Предельное остаточное давление в колонне микроскопа (в области пушки) не превышало  $6,7 \cdot 10^{-4}$  Па, ток пушки составлял 98 мА. Исследование шероховатости осадков выполняли с применением стандартного прибора «Профилограф-профилометр 252» путем определения величины  $R_a$  и построения профилограмм (горизонтальное увеличение составляло  $\times 50$ , вертикальное –  $\times 200$ ).

### 4. Результаты изучения конфигурации, морфологии и шероховатости электрохимических осадков

В результате проведенных исследований установили, что цинковые осадки, полученные в электролите

с низкой рассеивающей способностью при обычных условиях, т. е. при  $k = 1$ , имеют конфигурацию эллипса. Например, на рис. 2, а показан эллипсообразный осадок, слегка вытянутый в горизонтальном направлении пропорционально горизонтальной щели в перегородке между катодом и анодом (рис. 1). Такая конфигурация осадка была вполне прогнозируемой, и она обусловлена условиями эксперимента.

Характерной особенностью осадков цинка, электроосажденных в отсутствие внешнего силового воздействия, явилась неоднородность их морфологии поверхности. Так, центральная часть осадка состояла из глобулярных образований (рис. 2, б), имеющих разветвленную лепестково-дендритную морфологию (рис. 2, в). В качестве примера на рис. 2, г показана при большом увеличении типичная лепестково-дендритная морфология глобулярного образования, расположенного в центре рис. 2, в.

В отличие от центральной периферийная часть осадка характеризовалась более дисперсной морфологией (рис. 2, д). Так, если сравнивать электронно-микроскопические изображения центральной (рис. 2, в) и периферийной (рис. 2, д) частей осадка, зафиксированные при одинаковом увеличении ( $\times 500$ ), то можно убедиться в наличии более дисперсных поверхностных образований на периферии сформированного осадка цинка. Следует при этом отметить, что как центральная, так и периферийная части осадка имели практически однотипную морфологию поверхности. Этот вывод можно сделать на основании сравнения рис. 2, г и рис. 2, е, которые отвечают разным частям осадка при одинаковом увеличении ( $\times 2000$ ).

Из сравнения рис. 2, в, г и рис. 2, д, е можно предположить, что центральная часть осадка имеет большую шероховатость, чем периферийная. Результаты определения шероховатости различных частей осадка подтвердили это предположение. Так, если среднее значение величины  $R_a$  в центральной части осадка составляло 3,75 мкм, то на периферийной его части – 2,01 мкм, т. е. примерно в два раза меньше. Профилограммы этих частей осадка также свидетельствовали о том, что шероховатость центральной части осадка (рис. 3, а) значительно больше по сравнению с шероховатостью периферийной его части (рис. 3, б).

Воздействие внешней силой параллельно фронту кристаллизации в процессе электроосаждения цинковых осадков приводило к значительному уменьшению их шероховатости. Причем шероховатость таких осадков была практически равномерной по всей их площади, профилограммы были более сглаженными (рис. 3, в), а среднее значение величины  $R_a$  составляло всего 0,58 мкм.

Действительно, как видно из рис. 4, а, конфигурация цинкового осадка, электроосажденного в условиях внешнего силового влияния параллельно фронту кристаллизации, имела анизотропную форму, вытянутую в направлении действия силы. Морфология поверхности такого осадка характеризовалась сглаженными формами (рис. 4, б, в), имеющими более пологие края (рис. 4, г). Отличительным признаком осадков, электроосажденных при влиянии внешней силы, явилась однородность морфологии поверхности по всей их площади.

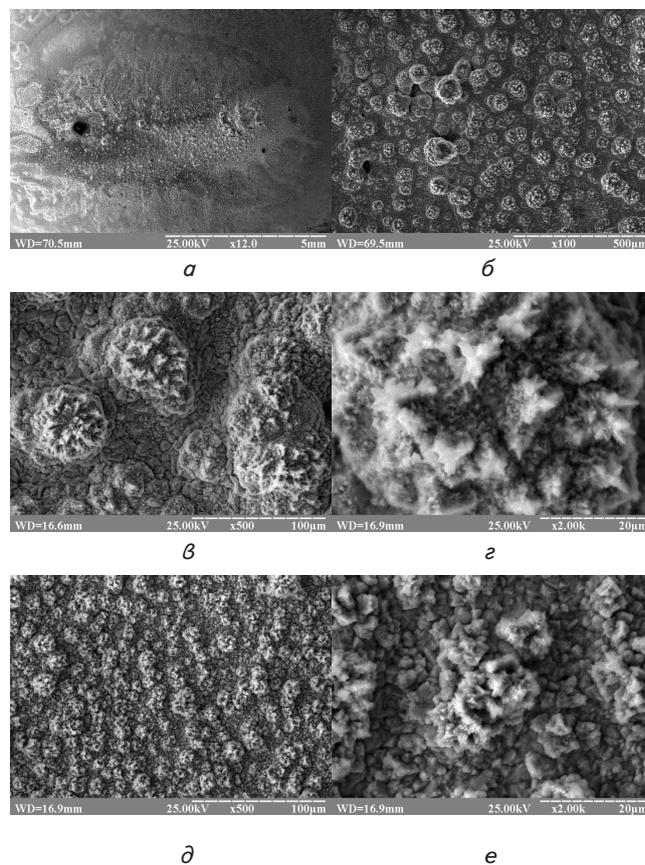


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения осадка электроосажденного цинка, полученного при обычных условиях ( $k = 1$ ): а – общий вид осадка; б–г – изображения центральной его части; д, е – изображения периферийной части

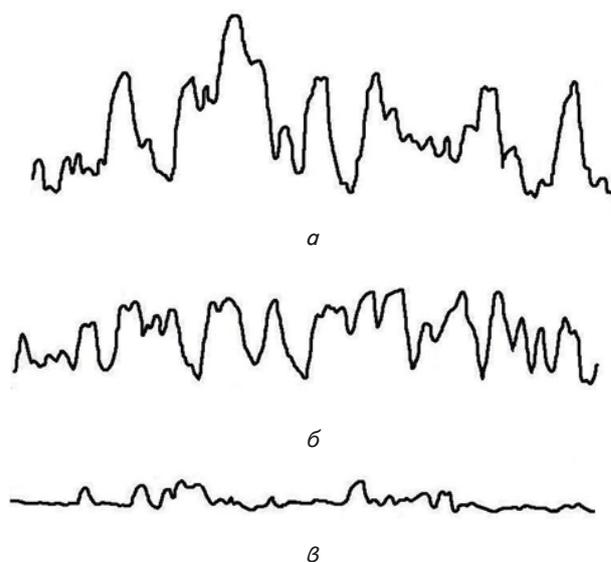


Рис. 3. Профилограммы цинковых осадков: а – профилограмма центральной части осадка, полученного в обычных условиях; б – профилограмма периферийной части осадка, полученного в обычных условиях; в – профилограмма осадка, полученного при внешнем силовом воздействии в процессе электроосаждения

Обнаруженные эффекты в изменении конфигурации, морфологии и шероховатости осадков при внешнем силовом воздействии были также подтверждены при электроосаждении кадмия в сернокислом электролите с низкой рассеивающей способностью (28 %).

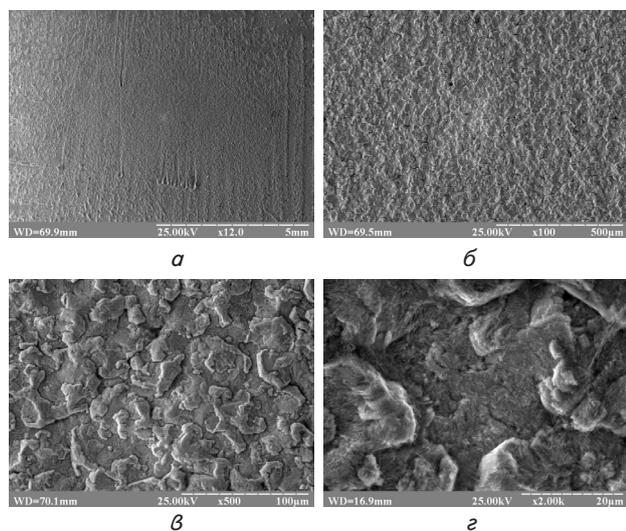


Рис. 4. Растровые электронно-микроскопические изображения цинкового осадка, электроосажденного под действием внешней силы ( $k=1256$ ): *a* — общий вид осадка; *б–г* — изображения центральной его части; сила направлена сверху вниз

Формирование анизотропной конфигурации осадка в направлении действия внешней силы, сглаживание его морфологии поверхности и уменьшение шероховатости при внешнем силовом воздействии в процессе электроосаждения можно объяснить на основании выдвинутой концепции прохождения электроосаждаемыми металлами стадии жидкого состояния. Действительно, в связи с очень быстрым протеканием акта взрывного роста (примерно  $10^{-7}$  с), в течение которого образуется в среднем 40–60 атомов [1], последние не успевают сформировать структуру с дальним порядком в их расположении. Множество жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи катода или растущего осадка, представляет собой жидкую фазу электроосаждаемого металла, находящуюся в сильно переохлажденном состоянии [1].

Поскольку при электроосаждении металла процесс образования таких кластеров атомов происходит непрерывно, то они, испытывая внешнее силовое воздействие, объединяются в более крупные образова-

ния и перемещаются в направлении действия силы. Затвердевая с очень большой скоростью, эти образования атомов формируют в результате перемещения анизотропную конфигурацию электроосаждаемого металла.

Если принять, что фазообразование металла при электроосаждении происходит путем “встраивания” в его кристаллическую решетку ионов из водного раствора или атомов, образующихся на его поверхности [6–10], то наблюдаемые эффекты не были бы обнаружены. Это объясняется тем, что величина внешнего силового воздействия (в данном случае центробежной силы) явно недостаточна, чтобы пластически деформировать твердые поверхностные слои электроосаждаемого металла.

Таким образом, формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, сглаживание морфологии и уменьшение шероховатости их поверхности под действием внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации, доказывает достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

## 5. Выводы

1. Разработана и изготовлена электрохимическая ячейка для получения электроосаждаемых металлов при внешнем силовом воздействии в условиях ограниченного формирования осадка. Отличительной особенностью ячейки явилось наличие перегородки между катодом и анодом с горизонтальной щелью в верхней ее части.

2. На основании модельных экспериментов установлены эффекты формирования анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, сглаживания морфологии и уменьшения шероховатости их поверхности под действием внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации. Обнаруженные эффекты объяснены на основании выдвинутой концепции прохождения электроосаждаемыми металлами стадии жидкого состояния.

3. Полученный результат доказывает достоверность явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния, заключающегося в том, что при электрохимическом осаждении металла в водной среде на твердый катод происходит образование сильно переохлажденной металлической жидкости и сверхбыстрое ее затвердевание при температуре осаждения.

## Литература

- 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.
- 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. – Vol. 2, №4. – P. 108–118.
- Смирнов, А. Н. Крупный слиток [Текст] : монография / А. Н. Смирнов, С. Л. Макулов, В. М. Сафонов, А. Ю. Цупрун. – Донецк : Донецкий НТУ, 2009. – 278 с.

4. Гирин, О. Б. Увеличение плотности электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы [Текст] / О. Б. Гирин, И. Д. Захаров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – Т. 5, № 5 (53). – С. 4–7.
5. Ямпольский, А. М. Краткий справочник гальванотехника [Текст] / А. М. Ямпольский, В. А. Ильин. – Л. : Машиностроение, 1981. – 269 с.
6. Milchev, A. Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth [Text] / A. Milchev. – New York : Kluwer Academic Publishers, 2002. – 265 p.
7. Paunovic, M. Fundamentals of Electrochemical Deposition [Text] / M. Paunovic, M. Schlesinger – Hoboken : WILEY-INTERSCIENCE, 2006. – 375 p.
8. Budevski, E. Electrochemical Phase Formation and Growth [Text] / E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz – Weinheim : WILEY-VCH, 2008. – 408 p.
9. Kozlov, V. M. Structure Formation During Electrocrystallization of Metal Films [Text] / V. M. Kozlov, L. P. Bicelli // Handbook of Thin Film Materials. – London : Academic Press. – 2002. – Vol. 1 – P. 559–586.
10. Milchev, A. Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces [Text] / A. Milchev // Russian Journal of Electrochemistry. – 2008. – Vol. 44, № 6. – P. 619–645.

*В даній статті експериментально підтверджена гіпотеза та математична модель корегування тягучості шкір з мінеральним наповненням багатоциклічним розтягненням і фіксацією форми матеріалу в розтягнутому стані. Отримано закономірності зміни та кількісні значення залишкового подовження зразків шкір. Запропоновано найбільш доцільний режим трициклічного розтягнення та оптимальний режим зволоження*

*Ключові слова: шкіра, взуття, природні мінерали, формування, залишкова деформація, формостійкість, якість*

*В данной статье экспериментально подтверждена гипотеза и математическая модель корректировки тягучести кож с минеральным наполнением многоциклическим растяжением и фиксацией формы материала в растянутом состоянии. Получены закономерности изменения и количественные значения остаточного удлинения образцов кож. Предложен наиболее целесообразный режим трициклического растяжения и оптимальный режим увлажнения*

*Ключевые слова: кожа, обувь, природные минералы, формирование, остаточная деформация, формоустойчивость, качество*

УДК 685.31

## АЛГОРИТМ ПРОЦЕСУ КОРЕГУВАННЯ ТЯГУЧОСТІ ШКІР З МІНЕРАЛЬНИМ НАПОВНЕННЯМ

**О. П. Козарь**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: okozar@mail.ua

**В. П. Коновал**

Доктор технічних наук, професор\*

E-mail: ktkvsh@knutd.com.ua

**В. Wozniak**

Dr Eng., Professor

Director Institute of Leather Industry

Zgierska St., 73, Lodz, Poland, 91-462

E-mail: dyr-ips@ips.lodz.pl

**А. В. Оленіч**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: ktkvsh@knutd.com.ua

\*Кафедра конструювання та технології виробів із шкіри Київський національний університет технологій і дизайну вул. Немировича-Данченко, 2, м. Київ, Україна, 01011

### 1. Вступ

Здатність шкіри до формоутворення та збереження форми в процесі експлуатації взуття залежить від її здатності до розтягування та співвідношення в ній пружної та пластичної (залишкової) деформації. Співвідношення складових частин деформації свідчить про релаксаційні процеси деформації, які відбуваються при розтягненні шкір в

режимі «навантаження – розвантаження – відпочинок».

Метод багатоциклічного розтягнення є актуальним, оскільки:

– коригуванням розміру тягучості шкір можна зменшити відходи при формуванні взуття на колодці і покращити його формостійкість.

– попереднім багатократним розтягненням шкір із фіксацією деформації після кожного розтягнення