

УДК 669.268

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ПРОЦЕССА УВЕЛИЧЕНИЯ ПЛОТНОСТИ МЕТАЛЛОВ,  
ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫХ ПРИ СИЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

**О. Б. Гирин, д. т. н., проф., И. М. Кузьяев, д. т. н., проф.**

*Украинский государственный химико-технологический университет,  
г. Днепропетровск*

**Введение.** В работе [1] экспериментально установлен эффект увеличения плотности электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Полученный результат (рис. 1) был объяснен уплотнением жидкой фазы, образующейся в процессе электрохимического осаждения металлов.

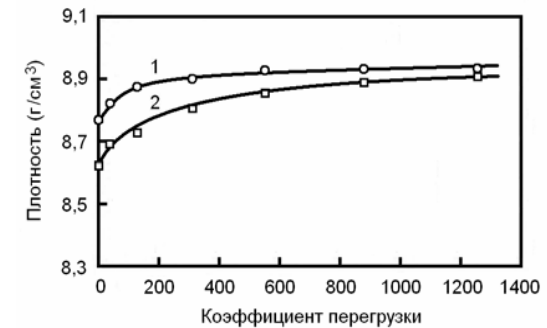


Рис. 1. Изменение плотности электроосаждаемой меди (1) и никеля (2) в зависимости от коэффициента перегрузки [1]

**Цель работы** — экспериментально проверить достоверность обнаруженного эффекта и в случае положительного результата математически смоделировать процесс накопления массы в единице объема (т.е. увеличения плотности) электроосаждаемых металлов в условиях внешнего силового воздействия.

**Постановка проблемы.** Известно, что при центробежном литье металл в результате действия центробежной силы прижимается к стенкам вращающейся формы, уплотняется и кристаллизуется с получением более плотного слитка. Особенностью такого слитка является незначительное содержание трехмерных дефектов (раковин, трещин, пор) [2].

Характерными трехмерными дефектами электроосажденных металлов являются поры, которые возникают, как показано в работе [3], вследствие выделения водорода, растворенного в жидкой фазе электроосаждаемого металла. Поэтому, если фазообразование электроосаждаемого металла действительно проходит стадию жидкого состояния, то в результате действия центробежной силы, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации, следует ожидать формирования электроосадка с меньшей пористостью по

сравнению с электроосадком, который получен в обычных условиях. При этом, исходя из анализа рисунка 1, наиболее значительного снижения пористости электроосаждаемого металла следует ожидать при небольших перегрузках.

С другой стороны, известно, что интенсивность дифракционных рентгеновских максимумов обратно пропорциональна плотности облучаемого металла [4]. Поэтому, если эффект увеличения плотности электроосаждаемых металлов под действием внешней силы действительно обусловлен уплотнением жидкой фазы, образующейся в процессе их электрохимического осаждения, то следует ожидать уменьшения интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов металлов с усилением внешнего воздействия. Причем, как следует из рисунка 1, наиболее резкое уменьшение интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов должно наблюдаться при незначительных перегрузках.

Уменьшение интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов и снижение пористости металлов, электроосаждаемых при внешнем силовом воздействии, должно служить доказательством достоверности установленного эффекта.

**Материал и методика исследований.** Материалом для исследования служили образцы меди и никеля, электроосажденные при внешнем силовом воздействии. Состав электролитов, режимы осаждения и описание установки для получения электроосаждаемых металлов в поле центробежной силы представлены в работе [1].

Пористость электроосажденных металлов определяли по методике, описанной в работе [3]. Интенсивность дифракционных рентгеновских максимумов измеряли, используя два порядка отражения от плоскости (111), зафиксированные на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении.

Математическое моделирование процесса увеличения плотности металлов проводили с помощью дифференциальных уравнений первого порядка. Программное воспроизведение разработанной математической модели осуществляли с использованием математического пакета Mathcad.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Изменение пористости электроосаждаемых металлов в зависимости от перегрузки при силовом воздействии полностью согласуется с характером изменения их плотности (рис. 1). Так, данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что пористость образцов электроосаждаемой меди уменьшается с ростом значений коэффициента перегрузки. При этом эффект уменьшения пористости (также как и эффект увеличения плотности) проявляется в наибольшей степени при небольших перегрузках (до  $k = 140$ ). Дальнейший рост коэффициента перегрузки до 1 256 приводит лишь к незначительному уменьшению пористости медных образцов (табл. 1).

Аналогичный результат получен также и при исследовании пористости образцов никеля, электроосажденного в поле центробежной силы.

Следовательно, уменьшение пористости электроосаждаемых металлов при силовом воздействии перпендикулярно фронту их кристаллизации доказывает достоверность установленного эффекта.

Таблица 1

Влияние перегрузки при электроосаждении меди на количественные характеристики ее пористости

Коэффициент перегрузки	1	35	140	314	558	872	1256
Относительная площадь пор, %	0,71	0,63	0,57	0,54	0,53	0,52	0,51
Количество пор, мм <sup>-2</sup>	0,67	0,56	0,49	0,46	0,44	0,43	0,42

Экспериментальные данные рентгеноструктурного анализа образцов никеля, электроосажденного при внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, представлены на рисунках 2 и 3.

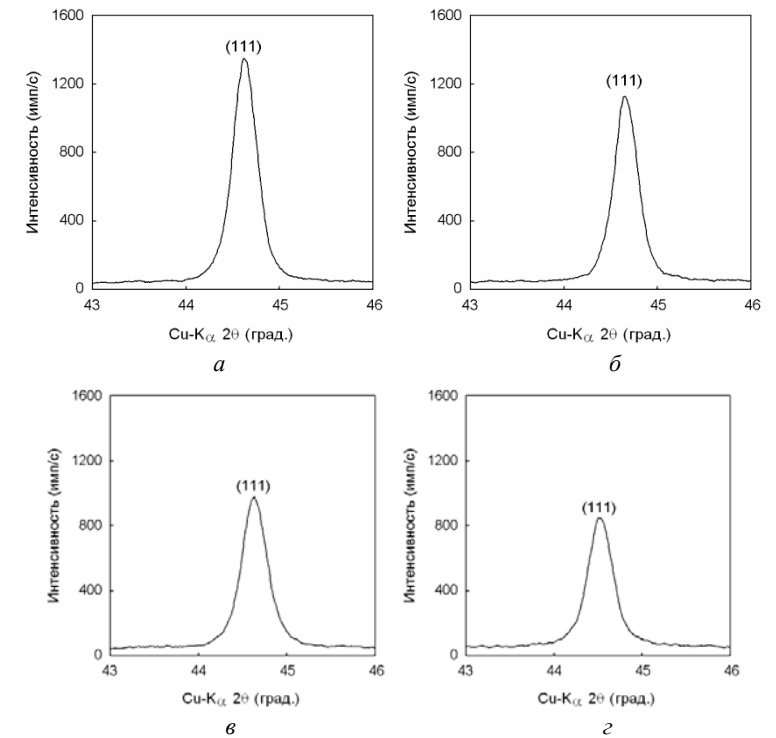


Рис. 2. Дифракционный рентгеновский максимум (111) никеля, электроосажденного при действии центробежной силы, пропорциональной ускорению 1g (а) – исходное состояние, 35g (б), 140g (в) и 1256g (г). Сила направлена перпендикулярно фронту кристаллизации

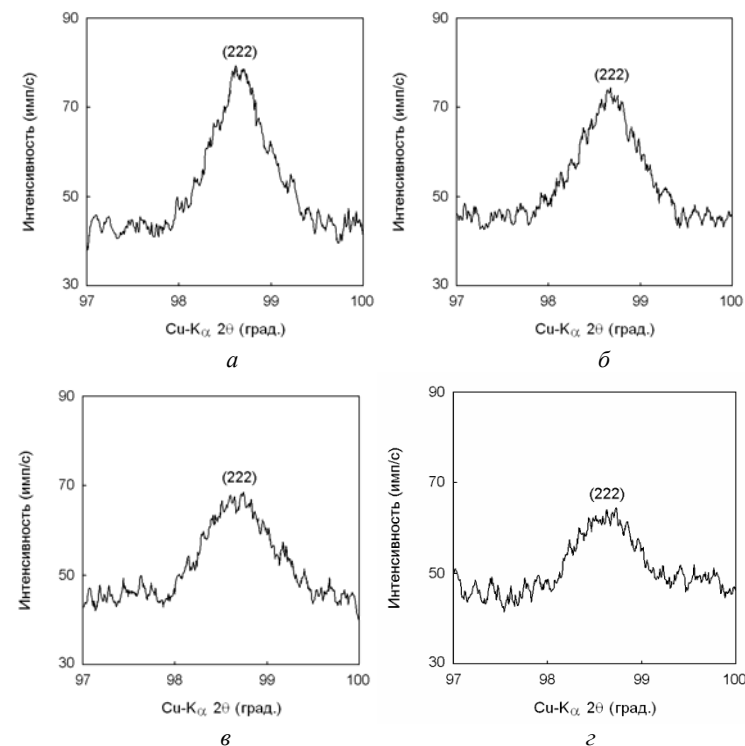


Рис. 3. Дифракционный рентгеновский максимум (222) никеля, электроосажденного при действии центробежной силы, пропорциональной ускорению 1g (а) – исходное состояние, 35g (б), 140g (в) и 1256g (г). Сила направлена перпендикулярно фронту кристаллизации

Изменение интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов (111) и (222) никелевых образцов с увеличением перегрузки при их электроосаждении (рис. 2 и 3) качественно подтверждает ожидаемый результат. Действительно, из сравнения рисунков 2а и 2б, а также рисунков 3а и 3б следует, что воздействие на электроосаждаемый никель силой, пропорциональной ускорению всего 35g, уже приводит к значительному снижению интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов (111) и (222). Последующее увеличение силового воздействия на формирующиеся осадки никеля также сопровождается дальнейшим снижением интенсивности их дифракционных максимумов.

Количественная оценка снижения интенсивности исследуемых дифракционных рентгеновских максимумов электроосаждаемого никеля с увеличением перегрузки (рис. 4) полностью подтверждает сделанное предположение. Так, наиболее резкое уменьшение интенсивности

дифракционных максимумов (111) и (222) (соответственно на 26 и 14 %) обнаружено при небольших перегрузках (до  $k = 140$ ). При последующем же росте величины  $k$  вплоть до 1 256 наблюдается незначительное уменьшение интенсивности этих дифракционных максимумов (в пределах 8–10 %) (рис. 4).

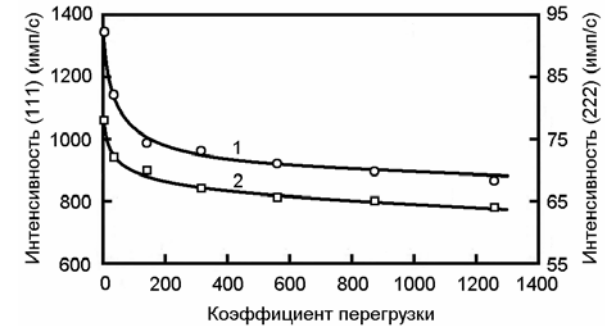


Рис. 4. Уменьшение интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов (111) (кривая 1) и (222) (кривая 2) электроосаждаемого никеля с усилением внешнего воздействия

Аналогичные данные по снижению интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов с увеличением коэффициента перегрузки получены и при изучении осадков электроосаждаемой меди.

Следовательно, уменьшение интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов металлов, электроосаждаемых при внешнем силовом воздействии, доказывает достоверность обнаруженного эффекта.

Для математического моделирования установленного эффекта выбрали следующие параметры получения электроосаждаемых образцов: плотность тока  $j = 1 \text{ A/дм}^2$ , температура электролита  $T = 298 \text{ K}$ , длительность электроосаждения каждого образца  $\tau = 60 \text{ мин}$ . Процесс накопления массы в единице объема электроосаждаемых металлов, который характеризуется кривыми на рис. 1, можно описать с помощью дифференциального уравнения первого порядка, представленного в следующем виде:

$$\frac{d\rho}{dk} + \frac{A_1}{M} \cdot \rho = A_2 \cdot \rho_0, \quad (1)$$

где  $A_1$  — комплекс, характеризующий параметры проведения процесса электроосаждения металлов;  $M$  — молекулярная масса металла;  $A_2$  — комплекс, характеризующий изменение плотности электроосаждаемых металлов;  $\rho_0$  — начальная плотность металла (плотность электроосаждаемого металла без воздействия центробежного поля).

Решение уравнения (1) в общем случае имеет такой вид [5]:

$$\rho(k) = \exp\left(-\int \frac{A_1}{M} dk\right) \cdot \left[ \int A_2 \cdot \rho_0 \cdot \exp\left(\int \frac{A_1}{M} dk\right) dk + C \right], \quad (2)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования.

Постоянную интегрирования  $C$  можно найти, используя начальное условие в виде:

$$\rho(k) = \rho_0 \quad (\text{при } k = 0). \quad (3)$$

С учетом инвариантности величин  $A_1$ ,  $A_2$  и  $\rho_0$  от коэффициента перегрузки  $k$  и начального условия (3) решение уравнения (2) будет иметь вид:

$$\rho(k) = \rho_0 \cdot \left[ \frac{A_2 \cdot M}{A_1} + \exp\left(-\frac{A_1}{M} \cdot k\right) \cdot \left(1 - \frac{A_2 \cdot M}{A_1}\right) \right]. \quad (4)$$

Далее представим выражения для комплексов и параметров, которые входят в вышеприведенные уравнения. Для комплекса  $A_1$  можно записать следующее выражение:

$$A_1 = \frac{R \cdot T \cdot \tau^2 \cdot j_2}{10^{16}}, \quad (5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура электролита;  $\tau$  – длительность электроосаждения каждого образца;  $j_2$  – удельная плотность тока.

Выражение для  $A_2$  можно задать таким образом:

$$A_2 = \alpha \cdot \frac{A_1}{M}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  – параметр изменения плотности, который рассчитывается из выражения:

$$\alpha = \left( \frac{\rho_0 \cdot KM - \beta \cdot M}{M} \right)^n. \quad (7)$$

В выражение (7) входят следующие параметры:  $KM$  – молекулярно-объемная константа ( $KM = 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ );  $\beta$  – характеристическая константа ( $\beta = 0,29$ ) и  $n$  – показатель степени ( $n = 1/6$ ).

Программное воспроизведение разработанной математической модели осуществляли с помощью математического пакета Mathcad. Ниже представлен программный модуль 1 с результатами теоретических расчетов по приведенным выше формулам.

Программный модуль 1

Общие данные

$$T = 298 \text{ K}; \tau = 60 \text{ min}; j_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; A_1 = \left( \frac{R \cdot T \cdot \tau^2 \cdot j_2}{10^{16}} \right)$$

$$A_1 = 8.211 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$KM = 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \beta = 0.29$$

$$k = 1 \dots 1200$$

Данные для меди

$$\rho_{0Cu} = 8760 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} M_{Cu} = 0.0688 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha_{Cu} = \left( \frac{\rho_{0Cu} \cdot KM - \beta \cdot M_{Cu}}{M_{Cu}} \right)^{\frac{1}{2}} \alpha_{Cu} = 1.014$$

$$A_{2Cu} = \alpha_{Cu} \cdot \frac{A_1}{M_{Cu}}$$

Данные для никеля

$$\rho_{0Ni} = 8620 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} M_{Ni} = 0.08869 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha_{Ni} = \left( \frac{\rho_{0Ni} \cdot KM - \beta \cdot M_{Ni}}{M_{Ni}} \right)^{\frac{1}{2}} \alpha_{Ni} = 1.028$$

$$A_{2Ni} = \alpha_{Ni} \cdot \frac{A_1}{M_{Ni}}$$

Математические модели увеличения плотности меди и никеля, электроосаждаемых при внешнем силовом воздействии, имеют следующий вид:

$$\rho_{Cu}(k) = \rho_{0Cu} \cdot \left[ \frac{A_{2Cu} \cdot M_{Cu}}{A_1} + \exp\left(-\frac{A_1}{M_{Cu}} \cdot k\right) \cdot \left(1 - \frac{A_{2Cu} \cdot M_{Cu}}{A_1}\right) \right]; \quad (8)$$

$$\rho_{Ni}(k) = \rho_{0Ni} \cdot \left[ \frac{A_{2Ni} \cdot M_{Ni}}{A_1} + \exp\left(-\frac{A_1}{M_{Ni}} \cdot k\right) \cdot \left(1 - \frac{A_{2Ni} \cdot M_{Ni}}{A_1}\right) \right]. \quad (9)$$

На основании полученных результатов построены графики, представленные на рисунке 5.

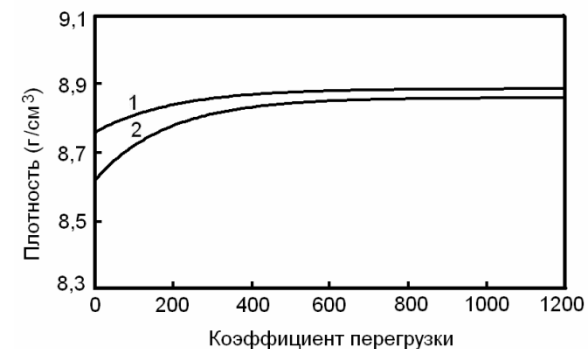


Рис. 5. Теоретические графики изменения плотности электроосаждаемой меди (1) и никеля (2) в зависимости от коэффициента перегрузки

Из сравнения рисунков 1 и 5 видно, что графики, полученные на основе разработанной математической модели для электроосаждаемой меди и никеля, в достаточной степени совпадают с экспериментальными результатами. Следовательно, разработанная математическая модель пригодна для описания процесса увеличения плотности других металлов, электроосаждаемых в условиях внешнего силового воздействия.

Полученные экспериментальные и теоретические данные подтверждают разрабатываемую концепцию фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния [6–8].

#### ВЫВОДЫ

1. Выполнена экспериментальная проверка достоверности обнаруженного эффекта увеличения плотности электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Уменьшение интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов и снижение пористости металлов, электроосаждаемых при внешнем силовом воздействии, доказывают достоверность установленного эффекта.

2. Выполнено математическое моделирование процесса увеличения плотности электроосаждаемых металлов при внешнем силовом воздействии. Разработанная математическая модель удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными и может служить для прогнозирования процесса увеличения плотности металлов, электроосаждаемых в условиях внешнего силового воздействия.

#### Литература

1. Гирин О. Б. Увеличение плотности электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы / О. Б. Гирин, И. Д. Захаров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 5/5 – С. 4–7.



2. Юдин С. Б. Центробежное литье : монография / С. Б. Юдин, С. Е. Розенфельд, М. М. Левин. – М. : Машгиз, 1962. – 360 с.
3. Гирин О. Б. Взаимосвязь между водородонасыщением материалов при электроосаждении и их пористостью / О. Б. Гирин, Е. В. Колесник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 6/5 – С. 25–27.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье : пер. с франц. Е. Н. Беловой, С. С. Квитки, В. П. Тарасовой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Гос. изд. физ.-мат. лит., 1961. – 604 с.
5. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям / Э. Камке : пер. с нем. С. Ф. Фомина. – М. : Наука, 1976. – 576 с.
6. Girin O. B. Crystallographic Texture Formation in Metals being Electrodeposited at the External Force Influence / O. B. Girin // American Journal of Materials Science. – 2014. – V. 4, №3. – P. 150–158.
7. Girin O. B. Structure Features of Metals Obtained by Electrochemical Deposition and by Solidification from Liquid State in Saturated Hydrogen Environment / O. B. Girin // Chemical and Materials Engineering. – 2014. – V. 2, № 5. – P. 119–126.
8. Girin O. B. Phase Formation through a Stage of Liquid State in Metallic Materials being Electrodeposited: Recent Experimental Proofs / O. B. Girin // International Journal of Material Science. – 2012. – V. 2, № 4. – P. 108–118.

УДК 669.268

**Экспериментальная проверка и моделирование процесса увеличения плотности металлов, электроосаждаемых при силовом воздействии / О. Б. Гирин, И. М. Кузьяев // Металлознавство та термічна обробка металів : науков. та інформ. журнал. – Д. : ДВНЗ ПДАБА, 2014. – № 4 . – С. . . – Рис. 5. – Бібліогр. : (8 назв.)**

Выполнена экспериментальная проверка достоверности обнаруженного эффекта увеличения плотности электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Уменьшение интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов и снижение пористости металлов, электроосаждаемых при внешнем силовом воздействии, доказывают достоверность установленного эффекта. Выполнено математическое моделирование процесса увеличения плотности электроосаждаемых металлов при внешнем силовом воздействии. Разработанная математическая модель удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными и может служить для прогнозирования процесса увеличения плотности металлов, электроосаждаемых в условиях внешнего силового воздействия.

Виконана експериментальна перевірка достовірності виявленого ефекту збільшення щільності електроосаджуваних металів під впливом відцентрової сили, спрямованої перпендикулярно фронту кристалізації. Зменшення інтенсивності дифракційних рентгівських максимумів та зниження пористості металів, електроосаджуваних при зовнішньому силовому впливі, доводять достовірність встановленого ефекту. Виконано математичне моделювання процесу збільшення щільності електроосаджуваних металів при зовнішньому силовому впливі. Розроблена математична модель задовільно співпадає з експериментальними даними та може слугувати для прогнозування процесу збільшення щільності металів, електроосаджуваних в умовах зовнішнього силового впливу.

Experimental verification of the validity of the discovered effect of the increase of density of metals being electrodeposited under the influence of a centrifugal force directed perpendicular to the crystallization front is fulfilled. The decrease of the intensities of X-ray diffraction maximums and lowering of porosity of the metals being electrodeposited at the external force influence prove the validity of the established effect. Mathematical modeling of the process of increase of density of metals being electrodeposited at the external force influence is accomplished. The developed mathematical model satisfactory coincides with the experimental data and can be used for predicting of the process of the increase of density of metals being electrodeposited in conditions of the external force influence.