

На основі модельних експериментів виявлено утворення інтерметалідів в металевих сплавах при електрокристалізації. Наявність інтерметалідів в електроосаджених сплавах доводить справедливості концепції проходження металевими матеріалами в процесі електрохімічної кристалізації стадії рідкого стану

Ключові слова: інтерметалід, металевий сплав, рідкий стан, електрохімічна кристалізація

На основании модельных экспериментов обнаружено образование интерметаллидов в металлических сплавах при электрокристаллизации. Наличие интерметаллидов в электроосажденных сплавах доказывает справедливость концепции прохождения металлическими материалами в процессе электрохимической кристаллизации стадии жидкого состояния

Ключевые слова: интерметаллид, металлический сплав, жидкое состояние, электрохимическая кристаллизация

On the basis of model experiments the formation of intermetallides in metal alloys during electrocrystallization was found. The existence of intermetallides in electrodeposited alloys proves the validity of the concept that metallic materials in the process of electrochemical crystallization pass through a stage of liquid state

Keywords: intermetallide, metal alloy, liquid state, electrochemical crystallization

ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

О. Б. Гирин

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой*

Контактный тел.: (0562) 68-21-66

Факс: (0562) 33-71-36

E-mail: girin@ua.fm

И. Д. Захаров

Старший научный сотрудник*

*Кафедра материаловедения

ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет"

пр-т Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49005

Контактный тел.: (0562) 68-21-66

1. Введение

Согласно общепринятым представлениям, структурообразование металлического материала при электрохимической кристаллизации происходит путем "встраивания" (или "вхождения") в его кристаллическую решетку ионов, доставляемых из объема электролита, либо атомов, образующихся на его поверхности. Однако в настоящее время совершенно отсутствуют ответы на вопросы, каким же образом ион металлического материала, находящийся в жидкой фазе с аморфной структурой одного вещества (электролита), непосредственно "встраивается" в твердую фазу с кристаллической структурой другого вещества (электроосаждаемого материала) и какие при этом происходят фазовые и структурные изменения осадка.

На основе обобщения результатов экспериментальных и теоретических исследований было установлено неизвестное ранее явление фазо- и структурообразования электрохимически осаждаемых металлических материалов через стадию жидкого состояния [1]. Это

явление заключается в том, что при электрохимическом осаждении металлического материала в водной среде на твердый катод происходит образование металлической жидкости и затвердевание ее при температуре осаждения в виде кристаллической или/и аморфной фазы [1,2]. Следует при этом отметить, что металлическая жидкость электроосаждаемого материала является следствием его высокоэнергетического состояния.

Обнаруженное явление обусловлено очень быстрым (взрывным) характером выделения металлического материала вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов из жидкого состояния в более стабильное твердое (при зарождении твердой фазы) или присоединением атомов из металлической жидкости к твердой фазе (при ее развитии) [3].

Явление подтверждается наличием взаимной диффузии атомов металла и основы при электроосаждении металла на основу [4] и образованием эвтектик в металлических сплавах в процессе их электроосаждения [5].

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 затвердевании жидкой фазы двух металлов разной валентности в результате химического взаимодействия металлов между собой образуются промежуточные фазы в виде интерметаллических соединений. Поэтому наличие интерметаллидов в электроосажденных металлических сплавах будет неоспоримым доказательством прохождения сплавами в процессе электроосаждения стадии жидкого состояния.

3. Материал и методика исследования

Для проверки вышеизложенной идеи исследовали фазовый состав электроосажденных сплавов систем Cu-Zn и Cu-Sn. Выбор металлических систем Cu-Zn и Cu-Sn обусловлен тем, что первый компонент этих систем (медь) принадлежит первой группе Периодической системы элементов. А второй компонент (цинк или олово) относится ко второй или четвертой группе соответственно, т.е. электроосаждаемые металлы систем Cu-Zn и Cu-Sn имеют разную валентность. Поэтому, если обсуждаемое явление справедливо, то следует ожидать образования промежуточных фаз в виде интерметаллидов в электроосажденных сплавах систем Cu-Zn или Cu-Sn вследствие электрохимической кристаллизации жидкой фазы двух металлов разной валентности (Cu и Zn или Cu и Sn).

Сплавы получали при совместной электрокристаллизации меди и цинка, а также меди и олова в водных растворах их солей. Составы электролитов и режимы осаждения исследуемых сплавов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав электролитов и режимы осаждения сплавов систем Cu-Zn и Cu-Sn

Система	Состав электролита, г/л	Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм ²
Cu-Zn	CuSO ₄ ·5H ₂ O – 10	60	0,5
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O – 100	65	
	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O – 420 NaOH – 100	70	
Cu-Sn	SnCl ₂ ·2H ₂ O – 30	20	0,5
	CuF ₂ – 9	25	
	K ₄ P ₂ O ₇ – 350 желатин – 0,3	30	

Исследования сплавов проводили с использованием современных методов рентгенофазового анализа материалов (автоматизированный рентгеновский дифрактометр ДРОН-3) и микроскопического изучения материалов (растровый электронный микроскоп РЭМ-106И).

4. Результаты исследования

В результате проведенных исследований выявили наличие промежуточной фазы в виде интерметаллида Cu₅Zn₈ в сплавах системы Cu-Zn.

Так, на дифрактограмме (рис. 1) помимо дифракционных максимумов твердого раствора замещения цинка в меди отчетливо зафиксированы дифракционные максимумы, принадлежащие интерметаллиду Cu₅Zn₈.

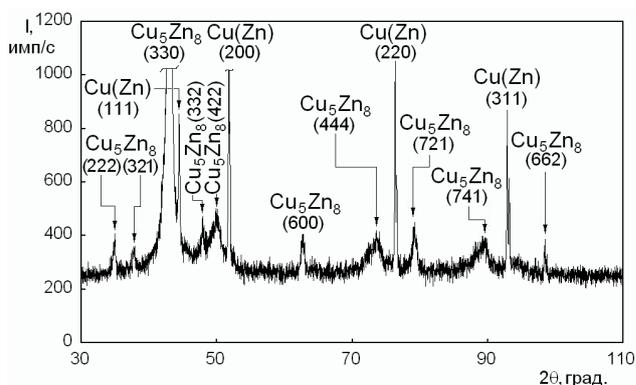


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Cu-Zn, демонстрирующая образование интерметаллида Cu₅Zn₈ при совместной электрокристаллизации меди и цинка, Cu-K_α

При этом экспериментальные и справочные дифракционные данные интерметаллида Cu₅Zn₈ (табл. 2) показали очень хорошее совпадение, что доказывает существование этого соединения в исследуемом сплаве. Следует отметить, что кристаллическая решетка D8₂ интерметаллида Cu₅Zn₈ принципиально отличается от решеток A1 и A3 образующих его компонентов: меди и цинка соответственно.

Таблица 2

Экспериментальные и справочные данные дифракционных характеристик интерметаллида Cu₅Zn₈ в электроосажденном сплаве системы Cu-Zn

HKL	Экспериментальные данные		Справочные данные	
	d/п, нм	I, имп/с	d/п, нм	I, отн. ед.
222	0,256	408	0,256	0,07
321	0,237	347	0,237	0,05
330	0,209	3416	0,209	1,00
332	0,188	447	0,189	0,05
422	0,181	500	0,181	0,03
600	0,1481	418	0,1477	0,06
444	0,1282	410	0,1279	0,03
633	0,1206	451	0,1206	0,10
741	0,1094	387	0,1091	0,04
662	0,1015	387	0,1015	0,03

Данные рентгенофазового анализа электроосажденных образцов системы Cu-Sn (рис. 2) позволили сделать заключение, что в результате химического взаимодействия меди и олова при их совместной электрокристаллизации из жидкого состояния формируется интерметаллид Cu₆Sn₅.

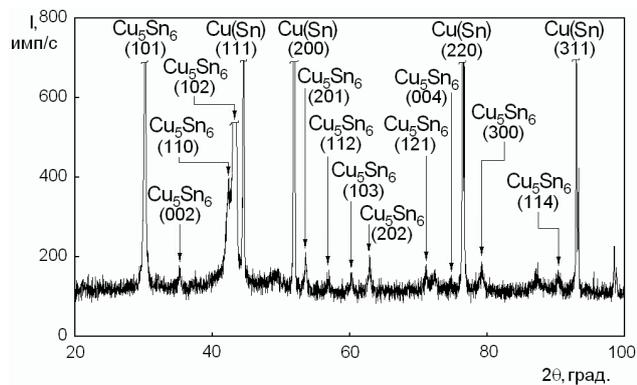


Рис. 2. Дифрактограмма сплава Cu-Sn, показывающая формирование интерметаллида Cu_5Sn_6 при совместной электрокристаллизации меди и олова, $Cu-K_{\alpha}$

Таблица 3

Экспериментальные и справочные данные дифракционных характеристик интерметаллида Cu_5Sn_6 в электроосажденном сплаве системы Cu-Sn

HKL	Экспериментальные данные		Справочные данные	
	d/n, нм	I, имп/с	d/n, нм	I, отн. ед.
101	0,295	857	0,295	1,00
002	0,254	172	0,254	0,50
110	0,211	398	0,209	1,00
102	0,208	741	0,208	1,00
201	0,171	182	0,171	0,70
112	0,162	138	0,162	0,50
103	0,1531	147	0,1540	1,00
202	0,1478	192	0,1480	1,00
121	0,1324	167	0,1324	1,00
004	0,1269	145	0,1270	0,50
300	0,1210	179	0,1210	1,00
114	0,1087	160	0,1089	1,00

Сопоставительный анализ экспериментальных и справочных дифракционных данных интерметаллида

Cu_5Sn_6 (табл. 3) убедительно доказывает его наличие в исследуемом сплаве. При этом интерметаллид Cu_5Sn_6 имеет свою собственную кристаллическую решетку ($B8_5$), которая значительно отличается от решеток образующих его компонентов: меди (A1) и олова (A5).

Так как образование интерметаллидов приводит к структурной неоднородности сплавов, то данные электронно-микроскопического анализа микроструктуры поверхности исследуемых сплавов (рис. 3) могут служить подтверждением формирования в них интерметаллических соединений.

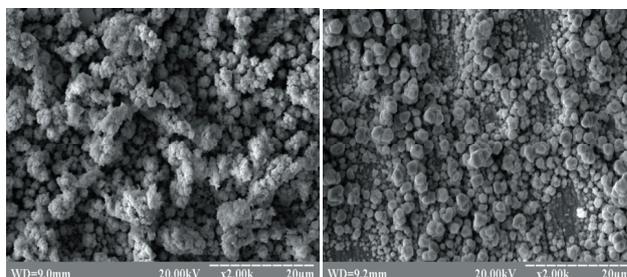


Рис. 3. Микроструктура поверхности электроосажденных сплавов систем Cu-Zn (а) Cu-Sn (б)

Таким образом, формирование интерметаллидов в электроосаждаемых металлических сплавах является достаточным подтверждением справедливости обсуждаемого явления.

5. Выводы

1. На основании модельных экспериментов обнаружено образование интерметаллидов в металлических сплавах при электрокристаллизации.
2. Наличие интерметаллидов в электроосажденных сплавах подтверждает достоверность явления фазо- и структурообразования электрохимически осаждаемых металлических материалов через стадию жидкого состояния.

Литература

1. Гирин, О. Б. Изменение дифракции рентгеновских лучей, рассеянных металлами в процессе их электролитического осаждения / 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 / O. B. Girin // Journal of Electronic Materials. – 1995. – V. 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 / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – 2000. – V. 8. – P. 183–188.
4. Гирин, О. Б. Взаимная диффузия атомов олова и железа в процессе электрохимического осаждения олова на железную основу / О. Б. Гирин, Е. В. Колесник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2008. – Т. 32, №2. – С. 46–49.
5. Girin, O. B. Phase and Structure Formation of Metallic Materials Electrodeposited via a Liquid State Stage: New Experimental Proof / O. B. Girin // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – V.303-304. – P.99–105.