

На основі аналізу даних модельних експериментів встановлено формування евтектик в електроосаджуваних металевих сплавах. Отриманий результат підтверджує факт фазоутворення металевих матеріалів при електрокристалізації через стадію рідкого стану

Ключові слова: евтектика, електрокристалізація, металевий сплав, рідкий стан

На основании анализа данных модельных экспериментов установлено формирование эвтектик в электроосаждаемых металлических сплавах. Полученный результат подтверждает факт фазообразования металлических материалов при электрокристаллизации через стадию жидкого состояния

Ключевые слова: эвтектика, электрокристаллизация, металлический сплав, жидкое состояние

On the basis of the analysis of model experiments data the formation of eutectics in metal alloys being electrodeposited was found. The obtained result proves the fact of phase formation of metallic materials during electrocrystallization through a stage of liquid state

Keywords: eutectic, electrocrystallization, metal alloy, liquid state

ОБРАЗОВАНИЕ ЭВТЕКТИК ПРИ ЭЛЕКТРО- КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

О.Б. Гирин

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой*

Контактный тел.: (056) 753-58-29

Факс: (0562) 33-71-36

E-mail: girin@ua.fm

А.П. Клименко

Кандидат технических наук, доцент*

*Кафедра материаловедения

Контактный тел.: (056) 753-58-29

Факс: (0562) 33-71-36

Украинский государственный химико-технологический университет
пр-т Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49005

1. Введение

В последние годы получены экспериментальные данные, которые противоречат существующим взглядам на фазо- и структурообразование металлических материалов при электрокристаллизации. К таким данным следует отнести, прежде всего, образование промежуточных модификаций в электроосаждаемых металлах [1] и промежуточных фаз – в электроосаждаемых сплавах [2].

На основании анализа результатов модельных экспериментов было установлено неизвестное ранее явление фазо- и структурообразования электрохимически осаждаемых металлических материалов через стадию жидкого состояния [3]. 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 [3,4].

В подтверждение справедливости обнаруженного явления было получено много экспериментальных результатов. Так, было установлено, что явление проявляется в закономерных изменениях микроструктуры, субструктуры, структурного состояния, кристал-

лографической текстуры, морфологии поверхности, структурной неоднородности и дефектов кристаллического строения металлов с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении [5]. Это явление также подтверждается образованием интерметаллидов [6] и карбидов [7] в металлических сплавах в процессе их электроосаждения.

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 если две фазы, образующиеся при кристаллизации металлической жидкости, имеют общий фронт кристаллизации, то в результате их кооперативного роста возникают структуры, называемые эвтектиками [8,9]. Эвтектика представляет собой взаимно проросшие кристаллиты обеих фаз и характеризуется тонкодифференцированной структурой и пониженной температурой плавления. Как правило, эвтектики образуются в металлических

сплавах при большом переохлаждении [8] и ускоренном охлаждении [9].

Поэтому ярким примером, доказывающим существование жидкой фазы электроосаждаемого металлического сплава, является ее распад при затвердевании на две отдельные твердые фазы, формирующие эвтектику. В этой связи наличие эвтектик в электроосажденных металлических сплавах должно быть неопровержимым доказательством прохождения этими сплавами стадии жидкого состояния.

3. Материал и методика исследования

Чтобы проверить вышеизложенную идею, исследовали фазовый состав, микроструктуру и термическую устойчивость электроосажденных сплавов систем Sn-Zn и Pb-Cu. Сплавы этих систем металлургического происхождения хорошо известны наличием тонкодифференцированных эвтектик, которые являются легкоплавкими структурными составляющими. Так, например, температура плавления эвтектики в системе Sn-Zn составляет 198,5°C, в то время как температура плавления самого легкоплавкого металла в этой системе – олова – равна 232°C.

Электроосажденные сплавы систем Sn-Zn и Pb-Cu получали при совместной электрокристаллизации олова и цинка или свинца и меди в водных растворах их солей. Условия осаждения исследуемых сплавов представлены в табл. 1.

Для выполнения фазового анализа полученных образцов использовали автоматизированный рентгеновский дифрактометр ДРОН-3. Рентгеносъемки проводили в монохроматизированном медном излучении ($U = 20 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$). Микроструктурный анализ образцов проводили с использованием структурного анализатора EPIQUANT, а дифференциальный термический анализ – с помощью термического анализатора при скорости нагрева образца 0,63 град/с. Термические кривые регистрировали с помощью модуля преобразования аналоговых данных ADAM-4019P.

Таблица 1

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

Система	Состав электролита, г/л	Температура электролита, °C	Плотность тока, А/дм ²
Sn-Zn	ZnSO ₄ ·7H ₂ O – 75	55	1
	SnSO ₄ – 10	60	
	Na ₄ P ₂ O ₇ – 250	65	
	NH ₄ NO ₃ – 2 желатин – 0,5		
Pb-Cu	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O – 15	15	1
	Pb(NO ₃) ₂ – 100	20	
	KNO ₃ – 50	25	
	HNO ₃ – 5		

4. Результаты исследования

Дифрактограмма электроосажденного сплава системы Sn-Zn (рис. 1) свидетельствует об одновремен-

ном формировании в сплаве двух фаз: олова и цинка. Полученная дифракционная картина является характерной для сплавов эвтектического типа в системе Sn-Zn.

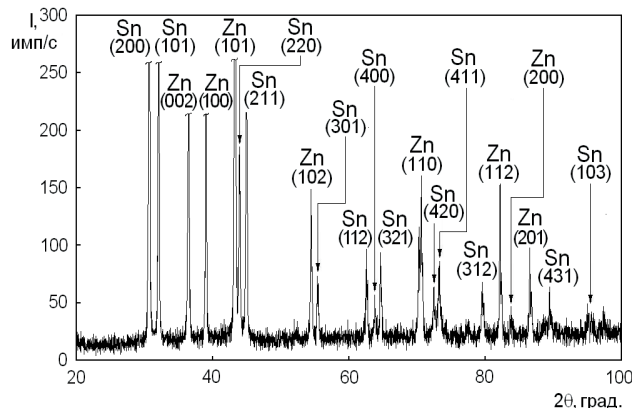


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Sn-Zn, иллюстрирующая формирование эвтектики при совместной электрокристаллизации олова и цинка, Cu-K_α

Микроструктура электроосажденного сплава системы Sn-Zn (рис. 2,а) наглядно демонстрирует тонкодифференцированную эвтектику столбчатого вида. Вывод о ее существовании подтверждается минимумом на термограмме этого сплава (рис. 3,а), соответствующим температуре плавления эвтектики.

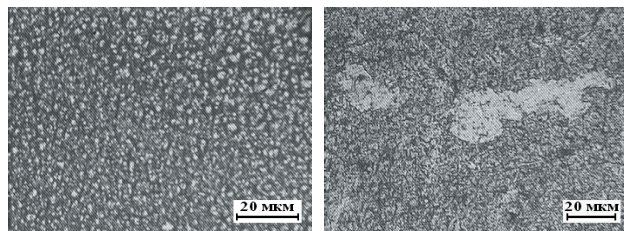


Рис. 2. Микроструктуры эвтектического (а) и доэвтектического (б) электроосажденных сплавов системы Sn-Zn

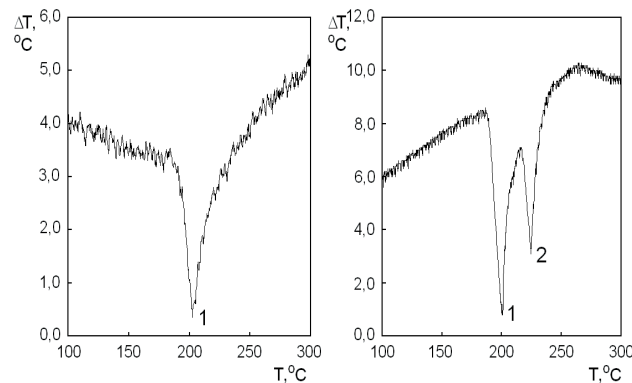


Рис. 3. Термограммы, демонстрирующие плавление эвтектики (1) и олова (2) при нагреве эвтектического (а) и доэвтектического (б) электроосажденных сплавов системы Sn-Zn

Чтобы убедиться в справедливости сделанного вывода, провели аналогичные исследования доэвтектических электроосажденных сплавов системы Sn-Zn. В результате установили, что доэвтектический сплав имеет двухфазную структуру, состоящую из крупных первичных кристаллов олова и тонкодифференцированной эвтектики (рис. 2,б). Соответственно температурам плавления этих двух структурных составляющих на термограмме сплава имеются два минимума (рис. 3,б). Полученные данные убедительно доказывают формирование эвтектики в электроосажденных металлических сплавах системы Sn-Zn.

Результаты исследования фазового состава (рис. 4), микроструктуры (рис. 5,а) и термической устойчивости (рис. 5,б) электроосажденных сплавов системы Pb-Cu позволяют сделать вывод о наличии эвтектики в этих сплавах. Действительно, такая специфическая структура могла сформироваться в процессе электроосаждения сплавов только в результате эвтектического распада металлической жидкости при ее затвердевании путем совместного (кооперативного) роста кристаллитов двух отдельных фаз: свинца и меди.

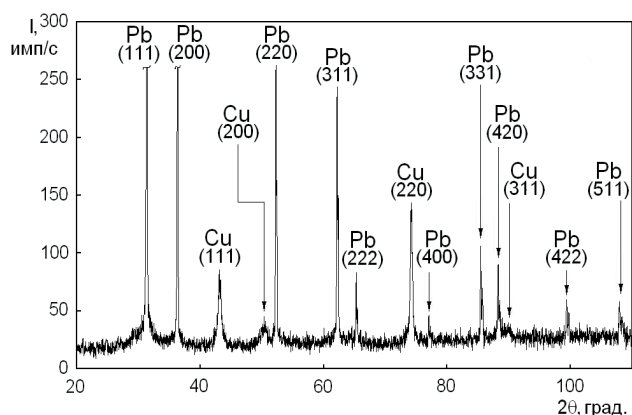


Рис. 4. Дифрактограмма сплава Pb-Cu, иллюстрирующая формирование эвтектики при совместной электрокристаллизации свинца и меди, $Cu-K_{\alpha}$

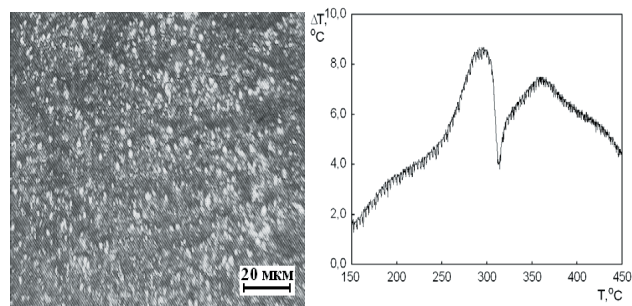


Рис. 5. Микроструктура (а) и термограмма (б) эвтектического электроосажденного сплава системы Pb-Cu

Таким образом, образование эвтектик в электроосажденных металлических сплавах доказывает су-

ществование стадии жидкого состояния, через которую проходит электрохимическое фазообразование металлических материалов.

5. Выводы

1. На основании анализа данных модельных экспериментов установлено формирование эвтектик в электроосаждаемых металлических сплавах.
2. Наличие эвтектик в электроосажденных сплавах подтверждает достоверность явления электрохимического фазообразования металлических материалов через стадию жидкого состояния.

Литература

1. Girin, O. B. Structure Formation of Metals being Electrodeposited through a Metal Liquid as a Tool for Surface Quality Upgrading of Canned Food Steel Sheet [Текст] / O. B. Girin // Proc. of the 6th Int. Sci. Forum AFES. – Hong Kong: Int. Acad. of Engn, 2005. – P. 101–103.
2. Girin, O. B. Phase and Structure Formation of Metallic Materials Electrodeposited via a Liquid State Stage: New Experimental Proof [Текст] / O. B. Girin // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – V.303-304. – P.99–105.
3. 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.
4. Girin, O. B. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits [Текст] / O. B. Girin // Journal of Electronic Materials. – 1995. – V. 24, №8. – P. 947–953.
5. 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 [Текст] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – 2000. – V. 8. – P. 189–194.
6. 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.
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. Бунин, К.П. Металлография [Текст] : учеб. пособие / К.П. Бунин, А.А. Баранов. – М. : Металлургия, 1970. – 256 с.
9. Мазур, В.И. Введение в теорию сплавов [Текст] : учеб. пособие / В.И. Мазур, А.В. Мазур. – Днепропетровск : Лира ЛТД, 2009. – 264 с.