

*Фазовий склад металів,  
електрокристалізованих на твердому  
і рідкому металевих катодах однакового  
хімічного складу*

О. Б. Гірін, доктор технічних наук  
С. І. Жданов, Д. Г. Королянчук

Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро

*Виконано порівняльний аналіз фазового складу металів, електрокристалізованих на твердому і рідкому металевих катодах однакового хімічного складу. Встановлено ефекти інтенсифікації процесу формування інтерметалідів на межі розділу катод / метал, що електрокристалізується, і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.*

Невідоме раніше явище електрохімічного фазоутворення металів через стадію переохолодженого рідкого стану докладно викладено в роботах [1, 2]. Суть встановленого явища полягає у тому, що при електрохімічному осадженні металу у водному середовищі на твердий катод відбувається утворення сильно переохолодженої металевої рідини у вигляді безлічі рідких кластерів атомів, що виділяються лавиноподібно в різних місцях поблизу катода або зростаючого осаду, і надшвидке її затвердіння при температурі осадження у вигляді кристалічної, аморфної або квазікристалічної фази.

Виявлене явище обумовлене дуже швидким (вибуховим) характером виділення металу внаслідок ланцюгової реакції електрохімічного утворення атомів і переходом кластерів атомів або їх об'єднань із рідкого стану в більш стабільний твердий [1]. В подальшому були опубліковані численні роботи [3 – 8], в яких експериментально доведено існування вищезазначеного явища.

Мета даної роботи – експериментально перевірити існування виявленого явища на підставі аналізу прогнозованих і виявлених особливостей фазового складу металів, електрокристалізованих на твердому і рідкому металевих катодах однакового хімічного складу.

Ідея роботи полягала в тому, що ідентичність агрегатного стану (в даному випадку – рідкого) металу, що електрокристалізується, і рідкого катода повинна сприяти формуванню інтерметалідів на межі розділу катод/метал. Попередньо нами було встановлено, що на межі розділу між твердим металевим катодом та металом, що електрокристалізується на ньому, виникають інтерметаліди. Тоді в разі існування обговорюваного явища слід очікувати при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу як інтенсифікації процесу формування інтерметалідів на межі розділу між

катодом і металом, що електрокристалізується, так і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода.

Підставою для прогнозованих особливостей може слугувати наступне. Відомо, що коефіцієнт дифузії рідкого металу в кілька разів перевищує коефіцієнт дифузії металу в твердому стані в силу того, що атоми рідкого металу знаходяться у збудженому стані [9]. З іншого боку, відомо, що коефіцієнт дифузії в металевій рідині на кілька порядків перевищує коефіцієнт дифузії в металі, що знаходиться в твердому стані [10]. Тому, якщо обговорюване явище дійсно має місце, то при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу слід очікувати значного підсилення взаємної дифузії атомів металу, що електрокристалізується, і рідкого катода.

В результаті підсилення дифузійних процесів утворення інтерметалідів на межі розділу між рідким металевим катодом і металом, що електрокристалізується, повинно інтенсифікуватися, а номенклатура інтерметалідів, які формуються, – суттєво розширитися. Причому додатково утворені інтерметаліди мають бути збагачені елементами металевого катода. У зв'язку з вищевикладеним інтенсифікація процесу формування інтерметалідів на межі розділу металевий катод/метал, що електрокристалізується, і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу буде демонструвати існування обговорюваного явища.

В якості катода використовували сплав Вуда з температурою плавлення 68,5 °С наступного складу: вісмут – 50 %, свинець – 25 %, олово – 12,5 % і кадмій – 12,5 %. Метали (нікель, мідь і залізо) електрокристалізували у звичайних сірчаноокислих електролітах при температурах 65 °С (на твердому катоді) і 75 °С (на рідкому катоді).

Тривалість процесу електрокристалізації кожного металу складала 2 с, що було обумовлено трьома причинами. По-перше, досліджувані особливості електрохімічного фазоутворення металів найяскравіше повинні були проявитися саме у початковий момент електрокристалізації. По-друге, внаслідок незначної товщини осадів забезпечувалась можливість виконувати рентгенофазові дослідження межі розділу між катодом та металом, що електрокристалізується, через шар металу. І, по-третє, така незначна тривалість процесу електрокристалізації була цілком недостатньою для формування інтерметалідів у твердому стані.

Прецизійний рентгенівський фазовий аналіз отриманих зразків виконували на модернізованому і автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}\alpha$  випромінюванні ( $U = 30 \text{ кВ}$  і  $I = 20 \text{ мА}$ ).

В результаті попередніх експериментів встановили, що фазовий склад сплаву Вуда, використовованого в якості катода, описується дев'ятьма фазами: чотири металевих елемента ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$  і  $\text{Cd}$ ), два інтерметаліди ( $\text{PbBi}$  і  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$ ) і три окисли ( $\text{Bi}_4\text{O}_7$ ,  $\text{PbO}$  і  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). Дифракційні максимуми вищевказаних фаз, що представлені на рис. 1, на наступних рисунках позначатися не будуть, щоб не ускладнювати ідентифікацію інтерметалідів, виникнення яких очікується.

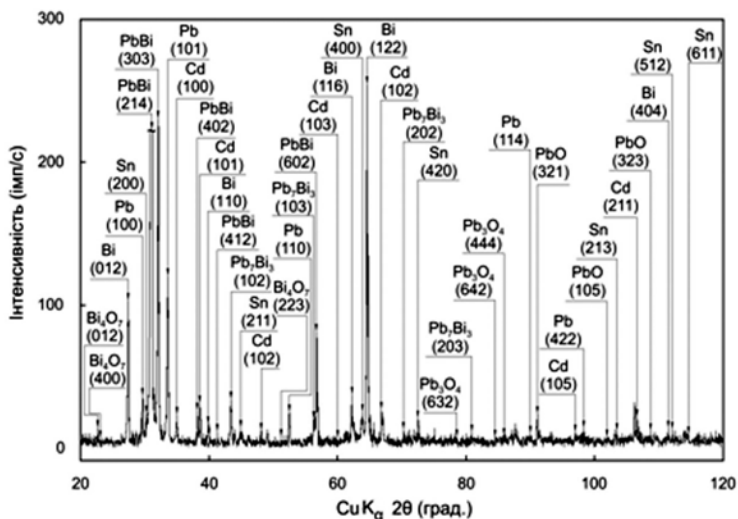


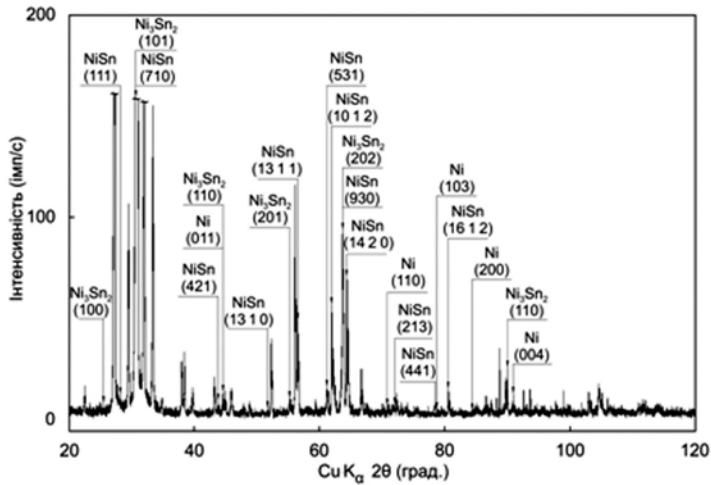
Рис. 1. Дифрактограма сплаву Вуда, використовуваного в якості катода.

Результати виконаних експериментів підтвердили зроблені припущення. Дійсно, електрохімічне фазоутворення досліджуваних металів на рідкому катоді супроводжується більш інтенсивним формуванням інтерметалідів на межі розділу катод/метал в порівнянні з їх фазоутворенням на твердому катоді. Так, аналіз дифрактограми нікелю, електрокристалізованого на сплаві Вуда, що знаходився в твердому стані (рис. 2 а), свідчить про виникнення на межі розділу між катодом і нікелем нових фаз (крім цілком очікуваної фази Ni). Ці фази ідентифіковані як інтерметаліди нікелю з оловом: Ni<sub>4</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> і NiSn, мольна частка елемента катода (Sn) в яких становить 20, 40 і 50 % відповідно.

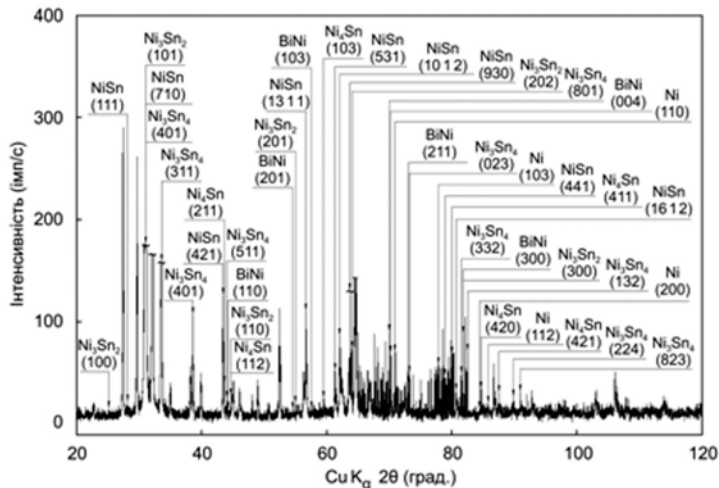
Слід зазначити, що факт виникнення вищевказаних інтерметалідів в процесі електрохімічного фазоутворення нікелю на твердому сплаві Вуда вже свідчить про проходження нікелем стадії рідкого стану. Це зумовлено тим, що виявлені проміжні фази Ni<sub>4</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> і NiSn мають тетрагональну, гексагональну і орторомбічну решітки відповідно (таблиця), які принципово відрізняються від гранецентрованої кубічної решітки нікелю і об'ємноцентрованої тетрагональної решітки олова. Формування вищевказаних інтерметалідів, кристалічні решітки яких відрізняються від решіток вихідних металів, які взаємодіють протягом усього 2 с, не могло відбуватися інакше, як шляхом кристалізації рідких кластерів нікелю, збагачених атомами олова.

При електрокристалізації нікелю на рідкому катоді процес формування інтерметалідів Ni<sub>4</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> і NiSn значно підсилюється, про що свідчить збільшення інтенсивності дифракційних максимумів цих фаз (рис. 2 б). Як видно з рис. 2 б, крім вищевказаних інтерметалідів на межі розділу рідкий катод / нікель виникли додаткові інтерметаліди: Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> і BiNi. При цьому інтерметалід Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> характеризується підвищеною мольною часткою олова (57 %). У таблиці додаткові інтерметаліди, що з'явилися в результаті фазоутворення металів на рідкому катоді, позначені символом (add).

## Фазові перетворення



а



б

Рис. 2. Дифрактограми нікелю, електрокристалізованого на твердому (а) і рідкому (б) сплаві Вуда при щільності струму 1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Слід зазначити, що крім інтерметалідів, утворених в результаті взаємодії нікелю, що електрокристалізується, і елемента катоду (олова), виник інтерметалід (BiNi), як наслідок взаємодії нікелю і іншого елемента катоду (вісмута). Мольна частка вісмута в інтерметаліді BiNi досить висока і становить 50 % (таблиця). Отже, при заміні твердого катоду (сплаву Вуда) на рідкий електрохімічне фазоутворення нікелю супроводжувалося такими ефектами:

- підсиленням процесу формування інтерметалідів, що виникли при взаємодії нікелю з елементом катоду (оловом), в порівнянні з фазоутворенням на твердому катоді;
- виникненням додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катоду (оловом і вісмутом).

Аналогічні особливості електрохімічного фазоутворення на рідкому катоді характерні і для міді, що електрокристалізується. Так, на дифрактограмі

## Фазові перетворення

Характеристика інтерметалідів, що виникли при електрокристалізації металів на сплаві Вуда, який знаходився в різному агрегатному стані

Метал	Електрокристалізація на сплаві Вуда	Інтерметалід	Кристалічна система	Мольна частка елемента катоду
Ni	в твердому стані	Ni <sub>4</sub> Sn	тетрагональна	20 % Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	гексагональна	40 % Sn
		NiSn	орторомбічна	50 % Sn
	в рідкому стані	Ni <sub>4</sub> Sn	тетрагональна	20 % Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	гексагональна	40 % Sn
		NiSn	орторомбічна	50 % Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> (add)	моноклінна	57 % Sn
		BiNi (add)	гексагональна	50 % Bi
Cu	в твердому стані	Cu <sub>2</sub> Cd	гексагональна	33 % Cd
		Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	кубічна	62 % Cd
		Cu <sub>3</sub> Sn	орторомбічна	25 % Sn
	в рідкому стані	Cu <sub>2</sub> Cd	гексагональна	33 % Cd
		Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	кубічна	62 % Cd
		Cu <sub>3</sub> Sn	орторомбічна	25 % Sn
		Cu <sub>4</sub> Cd <sub>3</sub> (add)	тетрагональна	43 % Cd
		Cd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> (add)	кубічна	43 % Cd
		Cd <sub>10</sub> Cu <sub>3</sub> (add)	гексагональна	77 % Cd
		Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> (add)	моноклінна	45 % Sn
Fe	в твердому стані	Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	ромбоедрична	40 % Sn
	в рідкому стані	Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	ромбоедрична	40 % Sn
		FeSn (add)	гексагональна	50 % Sn

міді, електрокристалізованої на твердому катоді зі сплаву Вуда, зафіксовано три інтерметаліди (рис. 3 а).

Два з них (Cu<sub>2</sub>Cd і Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>) виникли в результаті взаємодії міді з кадмієм і один (Cu<sub>3</sub>Sn) сформувався як наслідок взаємодії міді з оловом. Мольна частка елемента катоду (Cd) в інтерметалідах Cu<sub>2</sub>Cd і Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub> склала 33 і 62 % відповідно, а мольна частка елемента катоду (Sn) в інтерметаліді Cu<sub>3</sub>Sn – 25 % (таблиця).

Формування виявлених інтерметалідів протягом незначного проміжку часу електроосадження міді (2 с) на твердий сплав Вуда не може бути зумовлено ні чим іншим, як кристалізацією міді з рідкого стану, збагаченого атомами кадмію або олова. Заміна твердого катода зі сплаву Вуда на рідкий такого ж складу сприятиме подальшому збагаченню рідких кластерів міді атомами кадмію або олова, що призведе не тільки до більш інтенсивного формування виявлених інтерметалідів, але й до виникнення додаткових інтерметалідів з підвищеною мольною часткою елементів рідкого катода, що і спостерігали експериментально.

Дійсно, як видно з рис. 3 б, при електрокристалізації міді на рідкому катоді зі сплаву Вуда процес формування інтерметалідів Cu<sub>2</sub>Cd, Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub> і

## Фазові перетворення

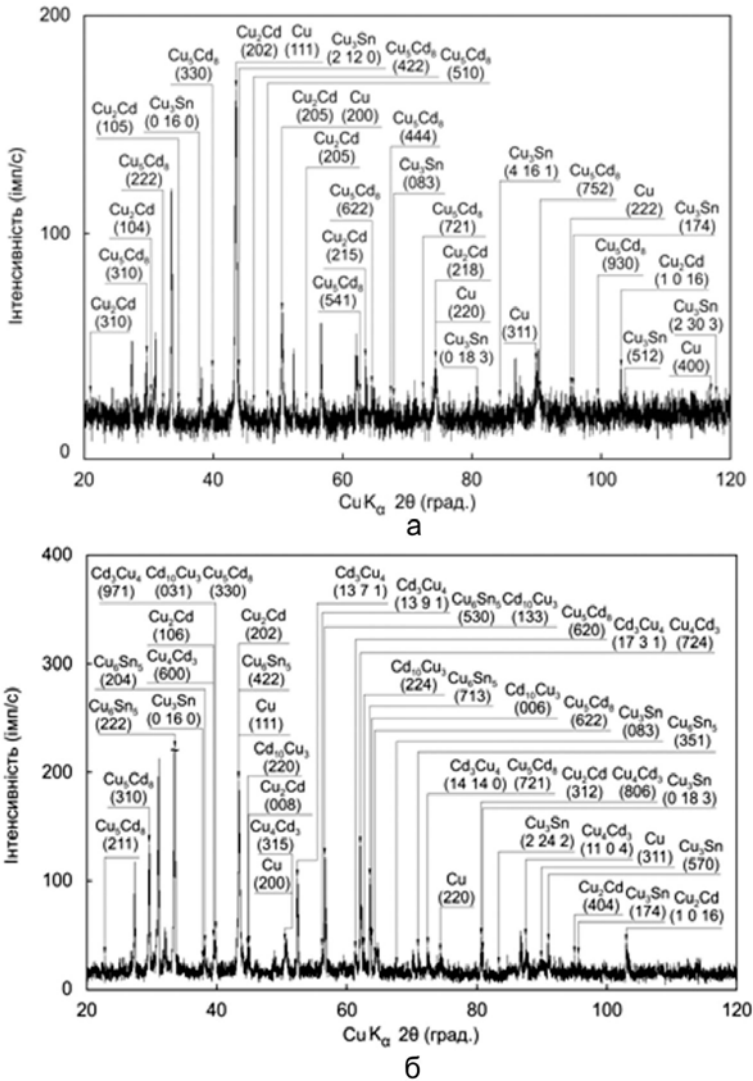


Рис. 3. Дифрактограми міді, електрокристалізованої на твердому (а) і рідкому (б) сплаві Вуда при щільності струму 1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Cu<sub>3</sub>Sn на межі розділу катод / мідь підсилюється, про що свідчить збільшення інтенсивності їх дифракційних максимумів. Крім інтерметалідів Cu<sub>2</sub>Cd і Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub> виникли додаткові інтерметаліди Cu<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>, Cd<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> і Cd<sub>10</sub>Cu<sub>3</sub>, мольна частка Cd в яких складала 43, 43 і 77 % відповідно (таблиця). Крім того, поряд з інтерметалідом Cu<sub>3</sub>Sn виник додатковий інтерметалід Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, мольна частка Sn в якому складала 45 %. Отже, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу при електрокристалізації міді відбувається інтенсифікація процесу утворення інтерметалідів і виникають додаткові інтерметаліди, збагачені елементами рідкого катода.

Зроблений висновок підтверджують і дані по вивченню особливостей електрохімічного фазоутворення заліза на сплаві Вуда, який має різний агрегатний стан. Так, якщо при електрокристалізації заліза на твердому катоді зі сплаву Вуда межа розділу катод/залізо характеризувалася

наявністю одного інтерметаліду  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  з мольною часткою елемента катоду (олова) – 40 %, то в результаті фазоутворення заліза на рідкому катоді з цього ж сплаву крім вищевказаної фази зафіксовано виникнення додаткового інтерметаліду  $\text{FeSn}$ , мольна частка олова в якому склала 50 % (таблиця).

**Висновки** Встановлено ефекти інтенсифікації процесу формування інтерметалідів на межі розділу металевий катод/метал, що електрокристалізується, і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катоду, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу. Одержані результати доводять існування явища електрохімічного фазоутворення металів через стадію переохолодженого рідкого стану.

### Література

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 // *Materials Development and Processing* / eds. J.V. Wood, L. Schultz, D.M. Herlach. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000. – 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 // *Materials Development and Processing* / eds. J.V. Wood, L. Schultz, D. M. Herlach. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH. – 2000. – 8. – P. 189 – 194.
3. Girin O.B. Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: Part 1 // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2017. – 53, 2. – P. 137 – 143.
4. Girin O.B., Kuzyayev I.M. Dynamic behavior of gas nano-sized bubbles in liquid phase of the metal being electrodeposited // *Journal of Nano-and Electronic Physics*. – 2016. – 8, 1. – P. 01034-1 – 01034-6.
5. Girin O.B. Features of structure of electrodeposited metals resulting from exposure to external force parallel, normal or inclined to the crystallization front // *Advances in Materials*. – 2015. – 4, 1 – 3. – P. 1 – 14.
6. Girin O.B. Structural features of electrodeposited metals as a result of ultra-rapid solidification of a highly supercooled liquid metal phase // *Advances in Materials*. – 2015. – 4, 1 – 3. – P. 33 – 40.
7. Girin O.B. Crystallographic texture formation in metals being electrodeposited at the external force influence // *American Journal of Materials Science*. – 2014. – 4,3. – P. 150 – 158.
8. Girin O.B. Structure features of metals obtained by electrochemical deposition and by solidification from liquid state in saturated hydrogen environment // *Chemical and Materials Engineering*. – 2014. – 2, 5. – P. 119 – 126.
9. Cahn R.W., ed. *Physical Metallurgy*. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1965. – 1100 p.
10. Ohno A. *The Solidification of Metals*. – Tokyo: Chijin Shokan Co. Ltd., 1976. – 144 p.

Одержано 04.04.17

**О. Б. Гирин, С. И. Жданов, Д. Г. Королянчук**

**Фазовый состав металлов, электрокристаллизованных на твердом и жидком металлических катодах одинакового химического состава**

### Резюме

Выполнен сравнительный анализ фазового состава металлов, электрокристаллизованных на твердом и жидком металлических катодах одинакового

химического состава. Установлены эффекты интенсификации процесса формирования интерметаллидов на границе раздела катод/электрокристаллизуемый металл и возникновения дополнительных интерметаллидов, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава.

O. B. Girin, S. I. Zhdanov, D. G. Korolyanchuk

**Phase composition of metals electrocrystallized on solid and liquid metal cathodes of the same chemical composition**

**Summary**

A comparative analysis of the phase composition of metals electrocrystallized on solid and liquid metal cathodes of the same chemical composition was performed. The effects of intensification the formation intermetallides at the interface cathode/metal being electrocrystallized and appearance of the additional intermetallides enriched with cathode elements are established when the solid cathode is replaced by a liquid one of the same chemical composition.

УДК 669.017

*Області формування повністю та обмежено метастабільних подвійних евтектик, що не відображуються у метастабільних діаграмах*

Л. Ю. Іонова, кандидат технічних наук

Національна металургійна академія України, Дніпро

*Показано, в яких випадках та в яких саме областях в результаті незавершеності перитектико-евтектичної реакції можуть бути утворені метастабільні подвійні евтектики з повністю або обмежено метастабільними карбідами.*

**У** трьохкомпонентних системах метастабільні подвійні евтектики можуть бути утворені не тільки безпосередньо у результаті метастабільного двофазного тверднення. Джерелом утворення метастабільної евтектичної структури може бути й незавершеність у реальних умовах тверднення стабільних чотирифазних реакцій II класу, пов'язана з повільним плавленням утворених при попередній кристалізації проміжних фаз.

Аналіз показує, що з 21 теоретично можливого варіанту чотирифазних реакцій II класу [1] лише один –  $P + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$  – може призводити до формування метастабільних подвійних евтектик, причому тільки тоді, коли хоча б одна з трифазних областей що формують площину реакції при охолодженні, є евтектичною. У той же час з практики відомо, що такий варіант реакції, особливо коли у правій та лівій її частинах взаємодіють