

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СМАЧИВАНИЯ РАСПЛАВОМ СВИНЦА ГРАНИЦ ЗЕРЕН В МЕДИ И В МЕДИ, ПОВЕРХНОСТНО ЛЕГИРОВАННОЙ ЖЕЛЕЗОМ

Матюнина Е.Н.¹, Хайрулин А.Х.², Новиков А.А.³, Петелин А.Л.⁴, Новикова Е.А.⁵

¹Матюнина Екатерина Николаевна – аспирант;

²Хайрулин Айнуур Хайтаевич – инженер;

³Новиков Александр Александрович – ассистент;

⁴Петелин Александр Львович – профессор;

⁵Новикова Елена Александровна – доцент,

кафедра физической химии,

институт новых материалов и нанотехнологий

Научно-исследовательский технологический университет «МИСиС»,

г. Москва

Аннотация: в статье анализируется смачивание бикристаллов чистой меди и меди, поверхностно насыщенной железом, расплавом свинца, изучена морфология образующихся канавок жидкометаллического травления, определены углы смачивания, рассчитан поверхностный фактор g , характеризующий отношение значений силы поверхностного натяжения границы зерен и поверхности раздела жидкой и твердой фаз.

Ключевые слова: жидкокристаллическое смачивание, медь и медь, легированная железом, жидкий свинец, границы зерен, канавки жидкокристаллического травления, поверхностное натяжение.

Введение

Проблеме взаимодействия твердой и жидкой металлических фаз посвящено много теоретических и экспериментальных работ [1, 2]. В местах выходов границ зерна (ГЗ) на поверхность раздела жидкой и твердой фаз происходит образование канавок жидкометаллического травления. Этот эффект может приводить к охрупчиванию твердого металла, что наблюдалось, в частности, на системе медь – висмут [3]. Данная работа посвящена изучению процесса проникновения расплава легкоплавкого металла по границам зерен твердого металла, основой которого являлась медь. Проводился сравнительный анализ процессов жидкометаллического смачивания границ зерен в меди и в меди, поверхностно легированной железом.

Методика проведения экспериментов

В качестве расплава в опытах был использован жидкий свинец. Опыты проводились на бикристаллах меди и сплава меди, поверхностно обогащенной железом.

Исходные металлические материалы медь, железо и свинец имели чистоту 99,995 % (по массе). В качестве медной основы для приготовления образцов для смачивания использовались бикристаллы чистой меди, которые были приготовлены для исследования кинетики процессов по границе зёрен в меди в ИФТТ РАН (г. Черноголовка). Подготовка медных образцов требуемых размеров, осуществлялась на электроэрозионном станке АРТА 123. После электроэрозионной вырезки часть образцов чистой меди отправлялась на операцию смачивания в расплаве свинца, а часть использовалась для поверхностного насыщения железом. При этом на бикристаллические медные образцы наносили электролитическим способом железо. Водный электролит готовили добавлением в теплую ($t \approx 60^\circ\text{C}$) дистиллированную воду семиводного сульфата железа 230 г/л, сульфата калия (125 г/л) и щавелевой кислоты (2 г/л). Время нанесения рассчитывалось так, чтобы на поверхности образовался слой в 20–25 микрон. Состав электролита и режим нанесения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и режимы нанесения сульфатного электролита для железнения

Компонент	FeSO ₄ ·7H ₂ O	K ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄
г/л	200–250	100–150	1–4
t, °C	20–60		
I, А/дм ²	3–10		

Перед нанесением железа, свежеприготовленный электролит прорабатывали, так как наличие ионов Fe⁺³ оказывает значительное влияние на выход по току. Проработка электролита помогает восстановить ионы Fe⁺³ до Fe⁺². Также при железнении происходит наводороживание катода. Для снижения этого эффекта электролит нагревали до 40–60 °C.

В дальнейшем производился диффузионный отжиг в течении четырёх суток при температуре T=1000 °C в восстановительной атмосфере (Ar-H₂) для поверхностного насыщения бикристаллического образца меди железом. Режим диффузионного отжига соответствовал созданию поверхностного слоя твердого

раствора железа в меди толщиной 250 мкм с предельной концентрацией, соответствующей 1000 °С, т.е. ≈ 1,5% (масс). Далее оставшийся на поверхности меди слой железа без повреждения поверхности снимался в растворе 30%-ной серной кислоты (концентрация раствора подбиралась экспериментально).

Для проведения опытов по смачиванию образцов был выбран капельный метод нанесения расплава на поверхность металла. Методика смачивания была предварительно отработана на поликристаллических образцах меди.

В керамической тигель, содержащий образец чистой меди (Cu) или меди, насыщенной с поверхности железом (Cu-Fe), помещали сверху небольшое количество твёрдого свинца. Смачивание проводилось при установленных режимах: температуре, времени выдержки, скорости нагрева и охлаждения. В таблице 2 приведены основные условия смачивания:

Таблица 2. Условия смачивания бикристаллов чистой меди и меди, поверхностно насыщенной железом, расплавом свинца

Образцы	Температура выдержки, °С	Время выдержки, ч
№1 Cu-расплав Pb	480	3,0
№2 Cu-расплав Pb	480	3,0
(Cu-Fe)-расплав Pb	480	3,0

Экспериментальные результаты

Для изучения морфологии образующихся канавок жидкометаллического травления производилось приготовление поперечных шлифов образцов бикристаллов меди после их выдержек в плоскостях, перпендикулярных поверхностям контакта жидкой и твердой фаз. Для каждого образца с целью надежного определения формы канавки производилось несколько поперечных сечений и анализировалось несколько шлифов. На рис. 1 представлена микрофотография одного из исследованных шлифов образца № 1 Cu-Pb.

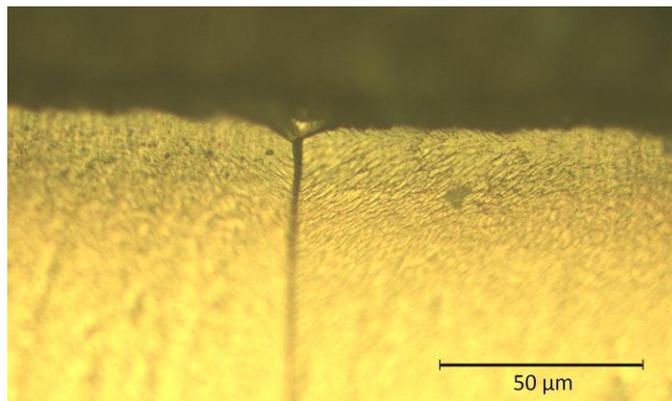


Рис. 1. Микрофотография канавки травления образца меди № 1 после смачивания в расплаве свинца при 480 °С, выдержка - 3 часа

Для анализа равновесного профиля (формы) канавки жидкометаллического травления важно определить угол θ при вершине, который характеризует отношение g сил поверхностного натяжения на границе зерна – σ_b и на поверхности раздела жидкой и твердой фаз – σ_{sl} (рис. 2).

$$g = \sigma_b / 2\sigma_{sl} = \cos \theta / 2 \quad (1)$$

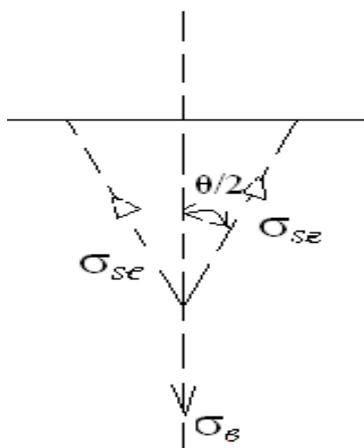


Рис. 2. Баланс сил поверхностных натяжений в вершине канавки жидкометаллического смачивания

Выбор равновесного профиля канавки по микроскопическому изображению канавок, связан с разделением изображения на две части: верхнюю приповерхностную, имеющую форму, близкую к треугольной (с углом θ при вершине) и нижнюю - длинный зернограничный канал, имеющий форму глубокого узкого клина. Равновесный профиль определяется верхней приповерхностной частью канавки, т.к. его форма на всем протяжении роста канавки остается само-подобной (угол θ не меняется), что означает, что силы поверхностных натяжений в заданных условиях также постоянны. Нижняя часть канавки – длинный узкий канал – является следствием растворения меди в ненасыщенном расплаве свинца, на его форму не влияют поверхностные (капиллярные) силы. Для определения равновесных профилей канавок и, соответственно, углов смачивания проводилась экстраполяция линий бортов приповерхностных частей канавок до точек их пересечения внутри самих канавок.

Изображения всех канавок жидкометаллического травления, полученные на бикристаллических образцах чистой меди с помощью оптической микроскопии, были аналогичны изображению, представленному на рис.1. По микрофотографиям шлифов образцов №1 и №2 для серии поперечных сечений в различных точках границ зерен, построены равновесные профили и определены значения углов θ .

В таблице 3 представлены значения всех измеренных углов θ для образцов чистой меди и их средние значения для каждого из образцов.

Таблица 3. Углы θ канавок жидкометаллического травления границ зерен для чистой меди. Температура выдержки, $T=480$ °С, время выдержки, $t=3$ часа

	№1 Cu-расплав Pb θ	№2 Cu- расплав Pb θ
сечение 1	136^0	146^0
сечение 2	133^0	147^0
сечение 3	138^0	140^0
сечение 4	136^0	149^0
Среднее значение угла $\bar{\theta}$	$135,8^0 \pm 1,4^0$	$145,5^0 \pm 2,8^0$

На рис. 3 представлена микрофотография образца (Cu-Fe)-расплав Pb, отожженного при температуре 480 °С, время выдержки - 3 часа.

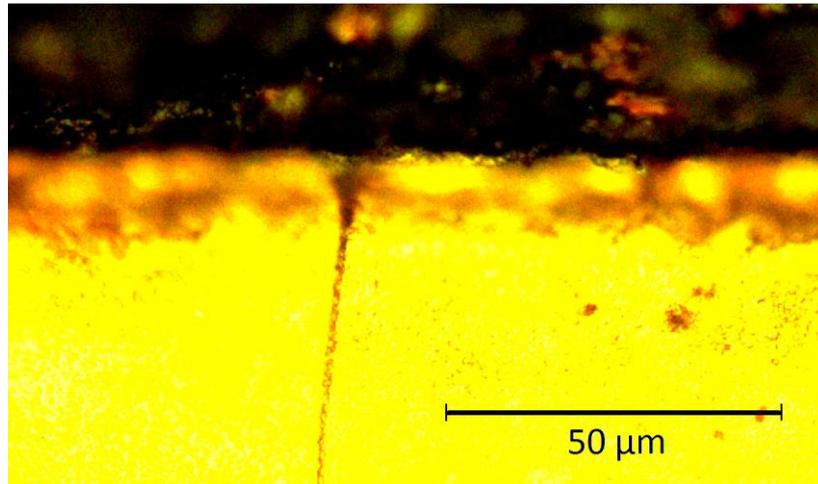


Рис. 3. Микрофотография шлифа образца (Cu-Fe)-расплав Pb при 480°C, выдержка 3 часа

В таблице 4 представлены значения измеренных углов θ для образцов (Cu-Fe), выдержанных в расплаве Pb при температуре $T=480^\circ\text{C}$, в течение 3-х часов. Также как для образцов чистой меди канавки смачивания рассматривались в нескольких поперечных сечениях образца (Cu-Fe). Способ определения равновесных профилей канавок и измерения углов θ был тот же.

Таблица 4. Углы θ канавок жидкометаллического травления границ зерен для образца (Cu-Fe). Температура выдержки, $T=480^\circ\text{C}$, время выдержки, $t=3$ часа

	(Cu-Fe)-расплав Pb θ	Среднее значение угла $\bar{\theta}$
сечение 1	85°	$87,3^\circ \pm 1,8^\circ$
сечение 2	90°	
сечение 3	87°	

По средним значениям углов $\bar{\theta}$ для образцов чистой меди и образца меди, поверхностно легированной железом, по формуле (1) был рассчитан поверхностный фактор g , характеризующий отношение значений силы поверхностного натяжения границы зерен и поверхности раздела жидкой и твердой фаз. В таблице 5 представлены сравнительные значения g для исследованных образцов.

Таблица 5. Значения фактора g для исследованных образцов

№1 Cu-расплав Pb	№2 Cu-расплав Pb	(Cu-Fe)-расплав Pb
$0,4 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$

Заключение

Проведенное сравнительное определение углов смачивания (480°C) и относительных значений поверхностного натяжения ($g = \sigma_b / 2\sigma_{sl}$) границ зёрен для чистой меди и меди, поверхностно легированной железом, показало, что углы смачивания границ зерен в сплаве медь-железо оказываются меньше, чем в чистой меди при одинаковых режимах процесса смачивания. Значение относительного поверхностного натяжения границ зёрен системы медь-железо практически в два раза превышает его значение, для границ зерен в чистой меди. Причиной такого изменения значения g может быть увеличение поверхностного натяжения границ зерен в системе (Cu-Fe) или снижение поверхностного натяжения на границе жидкой и твердой фаз при обогащении этой границы железом. Возможно также совместное изменение σ_b и σ_{sl} , которое дает увеличение значения g при образовании твердого раствора медь-железо. Для определения, каково влияние присутствия железа в меди на поверхностные натяжения σ_b и σ_{sl} по отдельности необходимо дальнейшее проведение экспериментального исследования канавок жидкометаллического травления при изменении температурных и временных режимов процесса смачивания.

Список литературы

1. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зёрен. М.: Наука, 2003.

2. *Бокиштейн Б.С., Долгополов Н.А., Петелин А.Л. и др.* Морфология образования и кинетика роста канавок при жидкометаллическом травлении в системе Al-Sn (эксперимент) // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2006. № 6. С. 42-46.
3. *Новиков А.А., Петелин А.Л., Орелкина Д.И., Дуров Н.М.* Кинетика проникновения расплава висмута по границам зерен меди. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 2013. № 1. С. 35-39.