

*На правах рукописи*

Ильиных Елена Олеговна

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНЫХ СВОЙСТВ, СОСТАВА И СТРУКТУРЫ  
ТЕРМИЧЕСКИХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ  
ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

02.00.04 – Физическая химия

02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Самара – 2010

Работа выполнена на кафедре аналитической и физической химии Самарского государственного технического университета.

- Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
Рублинецкая Ю.В.
- Научный консультант:** доктор химических наук, профессор  
Слепушкин В.В.
- Официальные оппоненты:** Доктор химических наук, профессор  
Чуриков Алексей Владимирович
- Доктор химических наук, профессор  
Чечина Ольга Николаевна
- Ведущая организация:** ГОУ ВПО «Башкирский  
государственный университет»

Защита состоится «21» сентября 2010 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при Самарском государственном техническом университете по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244, Главный корпус на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; факс/тел.: (846) 3335255, e-mail: kinterm@samgtu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

Автореферат разослан 20 августа 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.217.05  
к.х.н., доцент

В.С. Саркисова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Локальный электрохимический анализ (ЛЭА) является весьма новым, динамично развивающимся методом исследования поверхности твердофазных объектов. Метод ЛЭА позволяет оперативно получить комплексную информацию о состоянии поверхности (элементный и фазовый состав; распределение фаз; толщина фазовых слоев и пленок, их защитные свойства и пористость; коэффициенты диффузии в многослойных и эпитаксиальных структурах и т.п.). Особый интерес вызывает использование метода ЛЭА в исследовании и контроле наноструктурированных материалов, таких, например, как эвтектические и эвтектоидные образования в кристаллической структуре термических сплавов. Не меньший интерес представляет взаимосвязь анодных свойств сплавов с их электронным строением, так как протекающие на атомном и молекулярном уровнях электрохимические реакции связаны с передачей электронов.

Работа является результатом исследований, проводимых по заказу Федерального агентства по образованию в соответствии с тематическим планом ГОУ ВПО «СамГТУ» за 2008 г., выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, № ГК П1035 и П2477, а также поддержана областным грантом «Молодой ученый. Аспирант», 2010 г.

**Цель работы.** Выявление закономерностей анодного поведения термических сплавов в условиях ЛЭА и их использование в исследовании и контроле поверхностного состава, кристаллической структуры и электронного строения.

**Научная новизна.** Научная новизна полученных результатов состоит в следующих положениях:

- получено новое уравнение для парциального тока растворения металла из матрицы трехкомпонентных эвтектических сплавов кадмий-олово-висмут, которое может быть использовано для построения фазовой диаграммы «состав-ток» данной системы;
- впервые методом ЛЭА на примере сплавов олово-сурьма изучены анодные свойства перитектической системы сплавов с интерметаллическим соединением. Построена фазовая диаграмма «состав-ток» системы. Установлен фазовый состав сплавов и определены фазовые поля системы;
- получено новое уравнение для парциального тока и распределения растворяющейся фазы в матрице гетерогенного сплава, которое может быть использовано для построения фазовой диаграммы «состав-ток» двухкомпонентных гетерогенных сплавов;

- разработан способ ЛЭА гетерогенных и гомогенных сплавов, не требующий градуировки;
- методом ЛЭА исследованы закономерности распределения фаз в эвтектических и эвтектоидных структурах;
- методом ЛЭА изучено электронное строение сплавов медь-никель. Получены уравнения для расчета работы выхода электрона.

**Практическая значимость работы.** Предложены экспресс-методики ЛЭА гетерогенных и гомогенных сплавов, не требующие использования стандартных образцов сплавов.

Разработаны методики для оценки распределения фаз в эвтектических и эвтектоидных структурах сплавов, методики оценки их электронной структуры.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования растворения металла из матрицы трехкомпонентных эвтектических сплавов;
- результаты исследования анодных свойств и состава перитектической системы сплавов олово-сурьма;
- результаты исследования распределения растворяющейся фазы в матрице гетерогенного сплава;
- результаты исследования кристаллической структуры эвтектических сплавов;
- результаты исследования электронного строения сплавов медь-никель.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты работы докладывались на: VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2006», (Самара, 2006); International congress «Modern Physical Chemistry for advanced materials» (MPC'07), (Kharkiv, 2007); II и III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. (Краснодар. 2007, 2009); VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008», (Уфа, 2008); Всероссийской конференции «Электрохимия и экология», (Новочеркасск, 2008); II Международном форуме «Аналитика и аналитики», (Воронеж, 2008); XVII Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов», (Самара, 2009).

**Публикации.** По содержанию диссертационной работы опубликовано 18 работ, в том числе 6 статей (из перечня ВАК) и 12 тезисов докладов, 7 из которых опубликованы в сборниках трудов международных конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, включая 26 таблиц, 15 рисунков и состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы из 147 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен литературный обзор современного состояния электрохимических методов исследования поверхности и структуры металлических сплавов и месте ЛЭА в данной области. Показано, что в настоящее время метод ЛЭА является весьма надежным инструментом исследования и анализа поверхности. Благодаря развитию компьютерных технологий значительно возросла интенсификация процесса исследования, а его трудоемкость существенно снизилась. Появление новых приборов и устройств способствовало развитию методов ЛЭА и созданию новых его способов. При этом весьма перспективно использование ЛЭА в исследовании кристаллической и электронной структуры твердых веществ и наноматериалов. Наблюдается востребованность метода ЛЭА в нетрадиционных для него областях: в физике твердого тела, коррозии металлов и сплавов.

Рассмотрены закономерности анодного растворения сплавов в условиях локального электрохимического анализа.

Показано, что электрохимическое поведение сплавов определяется, в основном, их фазовым составом и природой образующихся фаз, а между видом диаграммы состояния и диаграммой «состав-ток» системы существует определенная связь.

Рассмотрена связь анодных свойств сплавов с их кристаллической и электронной структурой. Выявлено, что электрохимические свойства сплавов зависят не только от их фазового состава, но и от их кристаллической структуры. Так, эвтектические системы с нормальным типом кристаллической структуры эвтектик, показывают s-образный вид зависимости парциальных токов растворения фаз сплава от состава.

**Во второй главе** рассмотрены техника эксперимента и конструкция прижимной ячейки.

Метод локального электрохимического анализа основан на анодной поляризации отдельных небольших участков ( $S=0,2-10,0\text{мм}^2$ ) поверхности объекта в прижимной электролитической ячейке. Ячейки могут быть разнообразны в конструкции и раскрывают в своей специфике определенное техническое решение. Обычно это двухэлектродные системы, состоящие из корпуса, заполненного фоновым электролитом, противоэлектрода и рабочего электрода. Роль последнего выполняет поверхность исследуемого материала.

Объектами исследования были выбраны бинарные и тройные системы сплавов на основе кадмия, олова, висмута, свинца, сурьмы, индия, цинка, меди, серебра и золота. Фазовый состав и кристаллическая структура сплавов должны были полностью соответствовать равновесной диаграмме состояния. Для аттестации образцов использовали методы химического,

рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов, а также микроскопический метод.

Электрохимические измерения проводили в электролитах, удовлетворяющих условиям ЛЭА. Все электролиты были приготовлены из реактивов квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.». Навески соответствующих веществ растворяли в дистиллированной воде.

Поляризационные кривые снимали на полярографическом анализаторе «РА-2» и потенциостате ИРС-Pro М в потенциодинамическом режиме.

**В третьей главе** приведены результаты исследования особенностей анодного поведения трехкомпонентных сплавов эвтектического типа в условиях локального электрохимического анализа. Предложены уравнения для расчета парциальных токов растворения металлов из матрицы трехкомпонентного эвтектического сплава:  
для парциального тока растворения кадмия

$$i_{Cd} = \frac{I_{Cd}^{max}}{1 + \frac{C_{Sn} \cdot \gamma_{Bi} + C_{Bi} \cdot \gamma_{Sn}}{C_{Cd}} \cdot \frac{\gamma_{Cd}}{\gamma_{Sn} \cdot \gamma_{Bi}} \left( a \cdot C_{Cd} + b \right)} \quad (1)$$

для парциального тока растворения олова

$$i_{Sn} = \frac{I_{Sn}^{max}}{1 + \frac{C_{Cd} \cdot \gamma_{Bi} + C_{Bi} \cdot \gamma_{Cd}}{C_{Sn}} \cdot \frac{\gamma_{Sn}}{\gamma_{Cd} \cdot \gamma_{Bi}} \left( a \cdot C_{Sn} + b \right)} \quad (2)$$

для парциального тока растворения висмута

$$i_{Bi} = \frac{I_{Bi}^{max}}{1 + \frac{C_{Cd} \cdot \gamma_{Sn} + C_{Sn} \cdot \gamma_{Cd}}{C_{Bi}} \cdot \frac{\gamma_{Bi}}{\gamma_{Cd} \cdot \gamma_{Sn}} \left( a \cdot C_{Bi} + b \right)} \quad (3)$$

где  $I_{\Phi_i}^{max}$  – максимальный ток растворения чистого металла или фазы;  $C_{\Phi_i}$  – содержание металла или фазы в сплаве в % масс.;  $\gamma_{\Phi_i}$  – плотность фазы;  $a$  и  $b$  – параметры распределения растворяющейся фазы в матрице сплава.

Ранее, в работе [1], было показано, что также, как и в случае двухкомпонентных систем, параметры распределения металлов в матрице доэвтектических и заэвтектических сплавов, по отношению к каждому из компонентов различны. Для процесса растворения кадмия из матрицы сплава Cd-Sn-Bi в 1 М NaClO<sub>4</sub> в диапазоне составов

- от 0 до ~ 30% масс. Cd  $a = -0,0354$ ,  $b = 1,42$ ;
- от 30 до ~ 100% масс. Cd  $a = 0,00$ ,  $b = 0,38$ .

Аналогично для процесса растворения олова  
 - от 0 до ~ 30% масс. Sn  $a = -0,0370$ ,  $b = 2,00$ ;  
 - от 30 до ~ 100% масс. Sn  $a = 0,45$ ,  $b = 0,67$ .

Также для процесса растворения висмута  
 - от 0 до ~ 30% масс. Bi  $a = 0,0220$ ,  $b = 0,33$ ;  
 - от 30 до ~ 100% масс. Bi  $a = 0,0370$ ,  $b = 0,97$ .

В таблице 1 представлены результаты теоретических расчетов парциальных токов растворения компонентов сплава Cd-Sn-Bi в 1 М NaClO<sub>4</sub>. Очевидно, что сопоставление расчетных величин и экспериментальных данных показывает их удовлетворительную корреляцию.

Таблица 1

Экспериментальные (I) и расчетные (II) парциальные токи растворения кадмия, олова и висмута для сплавов Cd-Sn-Bi в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{Cd}^{max} = 1080$  мкА;  $I_{Sn}^{max} = 1780$  мкА;  $I_{Bi}^{max} = 1920$  мкА)

Содержание металла в сплаве, % масс.			Ток, мкА					
Cd	Sn	Bi	Cd(I)	Cd(II)	Sn(I)	Sn(II)	Bi(I)	Bi(II)
5,46	5,54	87,20	54	55	140	76	1600	1597
24,91	67,35	7,74	392	376	1277	1284	102	222
30,50	33,10	35,10	578	607	772	780	552	553
59,00	21,70	17,60	847	853	422	399	380	392
78,50	11,22	8,44	985	982	162	158	301	261
88,92	4,91	5,01	1020	1034	57	59	148	184

Анодные свойства перитектической системы сплавов были изучены на примере сплавов олово-сурьма. Анодные свойства сплавов олово-сурьма изучали в 1М растворе NaClO<sub>4</sub>, как наиболее соответствующем условиям ЛЭА. На рис.1 представлены вольтамперные кривые анодного растворения олова, ограниченных твердых растворов на основе олова, сплавов, содержащих 69,97 % масс. Sn и 30,31 % масс. Sn, а также чистой сурьмы, полученные с помощью потенциостата IPC-Pro M с коммутированными электродом сравнения и вспомогательным электродом. Из рисунков видно, что растворение чистых металлов (Sn и Sb) происходит при существенно отличных потенциалах (кривые *a* и *d*). Этот факт позволил достаточно надежно разделить максимумы анодного растворения компонентов и фаз, имеющих место в данной металлической системе сплавов (кривые *b*, *в*, *з*).

В области ограниченных твердых растворов, например (Sn), на вольтамперной кривой проявляется один максимум анодного тока несколько больший чем максимальный ток растворения чистого олова (кривая *b*).

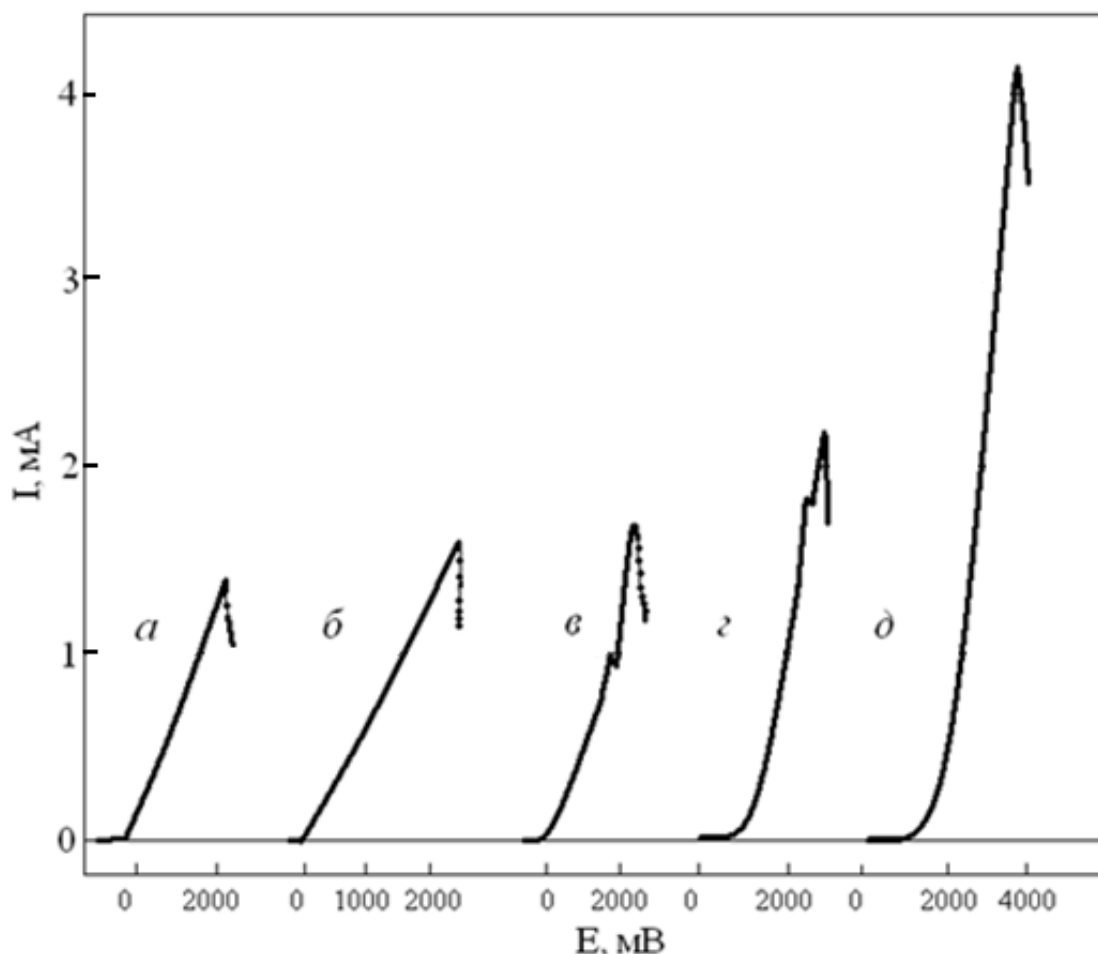


Рис. 1. Поляризационные кривые в 1 М растворе  $\text{NaClO}_4$ : 1 – олова; 2 - сплава Sn-Sb (98,00 % масс. Sn); 3 - Sn-Sb (69,97 % масс. Sn); 4 - сплава Sn-Sb (30,02 % масс. Sn); 5 - сурьмы.

В области ограниченных твердых растворов, например (Sn), на вольтамперной кривой проявляется один максимум анодного тока, несколько больший, чем максимальный ток растворения чистого олова (кривая *б*). При увеличении содержания сурьмы в сплаве свыше 2% масс. на поляризационной кривой наблюдается два анодных максимума – максимум ограниченного твердого раствора (Sn) и промежуточной фазы (кривая *в*), причем максимум твердого раствора (Sn) закономерно уменьшается с увеличением содержания сурьмы в сплаве, а максимум промежуточной фазы, напротив, увеличивается (рис. 2). При содержаниях сурьмы в сплаве более 50% масс. на поляризационной кривой сплавов также проявляется два максимума анодного тока, связанных с растворением промежуточной фазы и ограниченного раствора олова в сурьме (Sb) из матрицы сплава (кривая *г*). Причем максимум промежуточной фазы закономерно уменьшается, а (Sb)-фазы увеличивается с составом до 97% масс. Sb (рис. 2).

Построенная по полученным вольтамперным кривым диаграмма «состав-ток» системы олово-сурьма (рис. 2), показывает, что промежуточная фаза является интерметаллидом  $\text{SnSb}$ , а сама диаграмма состоит из четырех фазовых полей – ограниченных твердых растворов (Sn) и (Sb) в области



составов от 0 до 2% масс.Sb и от 97 до 100% масс.Sb соответственно; двухфазной области ((Sn)+SnSb) в диапазоне составов от 2 до 50% масс.Sb и двухфазной области (SnSb+(Sb)) в диапазоне составов от 50 до 97% масс. Sb. Установлено также, что зависимости  $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$  в двухфазных областях ((Sn)+SnSb) и (SnSb+(Sb)) описываются уравнением во всем диапазоне составов, что характерно для перитектических кристаллических структур – табл.2 и 3[2].

$$i_{\phi_1} = \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_2} \cdot \gamma_{\phi_1}}{C_{\phi_1} \cdot \gamma_{\phi_2}} \cdot (a \cdot C_{\phi_1} + b)}, \quad (4)$$

где  $I_{\phi_i}^{\max}$  – максимальный ток растворения чистого металла или фазы;  $C_{\phi_i}$  – содержание металла или фазы в сплаве в % масс.;  $\gamma_{\phi_i}$  – плотность фазы;  $a$  и  $b$  – параметры распределения растворяющейся фазы в матрице сплава.

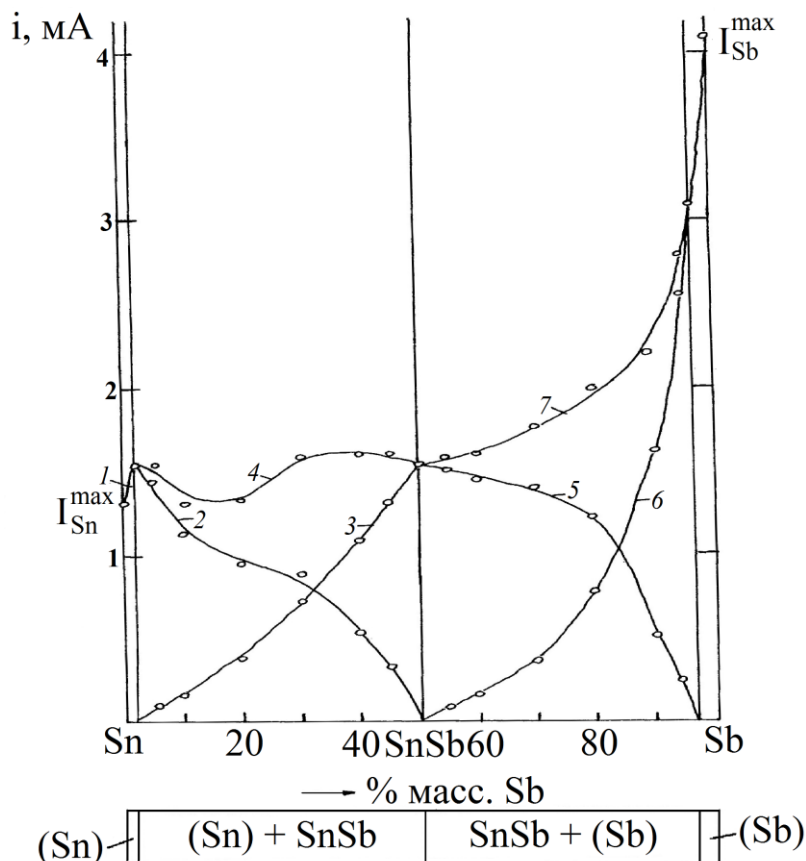


Рис. 2. Диаграмма «состав-ток» системы сплавов Sn-Sb в 1 М NaClO<sub>4</sub>: 1, 2 –  $i_{(Sn)}$ ; 3, 5 –  $i_{SnSb}$ ; 6 –  $i_{(Sb)}$ ; 4 –  $i_{(Sn)} + i_{SnSb}$ ; 7 –  $i_{SnSb} + i_{(Sb)}$ .

Таблица 2

Парциальные токи растворения (Sn) и SnSb из матрицы сплава Sn-Sb в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{(Sn)}^{max} = 1540 \text{ мкА}$ ,  $a = (1,55 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 0,06 \pm 0,01$ ;  $I_{(SnSb)}^{max} = 1540 \text{ мкА}$ ,  $a = 0,00$ ,  $b = 1,70 \pm 0,01$ )

Элементный состав, % масс. Sb	Фазовый состав, % масс. SnSb	Ток, мкА			
		(Sn)		SnSb	
		Эксперимент	Теория (ур.4)	Эксперимент	Теория (ур.4)
10	16,67	1180	1190	180	169
20	37,50	970	920	410	415
30	58,33	840	741	710	712
40	79,17	550	596	1080	1078

Таблица 3

Парциальные токи растворения SnSb и (Sb) из матрицы сплавов Sn-Sb в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{(SnSb)}^{max} = 1540 \text{ мкА}$ ,  $a = (-0,21 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 0,29 \pm 0,01$ ;  $I_{(Sb)}^{max} = 3100 \text{ мкА}$ ,  $a = 0,00$ ,  $b = 5,40 \pm 0,01$ )

Элементный состав, % масс. Sn	Фазовый состав, % масс. SnSb	Ток, мкА			
		SnSb		(Sb)	
		Эксперимент	Теория (ур.4)	Эксперимент	Теория (ур.4)
5	4,26	200	203	2560	2519
10	14,89	600	606	1600	1626
20	36,17	1220	1105	780	787
30	57,45	1380	1361	360	388
40	78,72	1460	1488	160	154

Предложено новое уравнение для парциальных токов растворения фаз гетерогенного сплава, не содержащее эмпирических постоянных  $a$  и  $b$ .

Ранее [3] было установлено, что процесс растворения металла ( $Me_1$ ) из матрицы доэвтектических ( $E+Me_2$ ) сплавов описывается уравнением (5), а процесс растворения металла ( $Me_1$ ) из матрицы заэвтектических ( $E+Me_1$ ) сплавов схож с процессом растворения прессованных порошковых композиций и описывается уравнением (4).

$$i_{\Phi_i} = \frac{2 \cdot i_m}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^c e^{-\frac{(c_i - c_m)^2}{2\sigma^2}} dc, \quad (5)$$

где  $\sigma$ ,  $a$  и  $b$  – некоторые параметры распределения фазы в матрице сплава. До настоящего времени физический смысл указанных параметров оставался не ясным.

В работе [2] установлено, что параметр  $a$  может быть как положительным, так и отрицательным, в то время как параметр  $b$  всегда

положителен, а уравнение (4) является более общим и описывает процесс растворения металла как из матрицы доэвтектических, так и заэвтектических сплавов. Это предположение подтверждено нами на примере сплавов Cd-Sn и Cd-Pb. Установлено также, что в случае растворения электроотрицательного компонента или фазы из матрицы сплава, когда исходная поверхность не нарушена, параметр  $b$  меньше единицы, а при растворении электроположительного компонента или фазы, когда произошло разрыхление поверхности за счет растворения электроотрицательной фазы, параметр  $b$  может быть существенно больше единицы. Отсюда можно сделать вывод о том, что параметр  $b$  связан с поверхностью растворяющейся фазы, а его физический смысл можно трактовать как коэффициент распределения фаз по поверхности:  $b = K$ .

Проделав необходимые математические преобразования, из уравнения (4) можно получить выражение для парциального тока растворения фазы гетерогенного сплава

$$i_{\phi_1} = \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_2}}{C_{\phi_1}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_1}}{\gamma_{\phi_2}} \cdot K \cdot \left(1 \pm \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot C_{\phi_1}\right)}, \quad (6)$$

где  $I_{\phi_i}^{\max}$  – максимальный ток растворения чистого металла или фазы;  $C_{\phi_i}$  – содержание металла или фазы в сплаве в % масс.;  $\gamma_{\phi_i}$  – плотность фазы;  $K$  – коэффициент распределения фаз по поверхности;  $\sigma$  – параметр распределения фазы в матрице сплава.

Коэффициент распределения  $K$  легко при этом определяется по экспериментальным данным, путем графической экстраполяции зависимости (при  $C_m \rightarrow 0$ )

$$K \cdot \left(1 \pm \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot C_{\phi_w}\right) = \left(\frac{I_{\phi_i}^{\max}}{i_{\phi_i}} - 1\right) \cdot \frac{C_{\phi_i}}{C_{\phi_j}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_j}}{\gamma_{\phi_i}}, \quad (7)$$

где  $i_m$  – парциальный ток растворения фазы при  $C_i = C_m$  в мкА;  $C_m$  – это состав сплава по концентрации электроотрицательного компонента соответствующий максимуму на дифференциальной кривой  $di/dc = f(C)$  в % масс.;  $\sigma^2$  – дисперсия генеральной совокупности распределения растворяющейся фазы в матрице сплава;  $I_{\phi_i}^{\max}$  – максимальный ток растворения фазы в мкА;  $C_{\phi_1}$  и  $C_{\phi_2}$  – фазовый состав сплава в двухфазной области в % масс.;  $\gamma_{\phi_1}$  и  $\gamma_{\phi_2}$  – плотности сосуществующих фаз в г/см<sup>3</sup>;  $K$  – коэффициент распределения фаз по поверхности.

Параметр распределения  $\sigma$  определяется по тангенсу угла наклона прямой. Корректность предложенного уравнения (6) легко проверить, сравнивая параметры распределения  $\sigma$ , входящие в соотношения (5) и (6) для процесса растворения цинка и меди из матрицы доэвтектических сплавов Cd-Zn (Cd+E) и Ag-Cu (Ag+E). Произведенные расчеты показали, что для процесса растворения цинка из эвтектической структуры  $\sigma = 8\%$ , а по

уравнению (5)  $\sigma = 7\%$ ; для процесса растворения меди  $\sigma = 14,8\%$ , а по уравнению (5)  $\sigma = 12\%$ . То есть полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии.

Процесс растворения цинка и меди из матрицы заэвтектических сплавов Cd-Zn (Zn+E) и Ag-Cu (Cu+E) определяется растворением первичных кристаллов цинка и меди, а эвтектической составляющей можно пренебречь. Тогда уравнение (6) трансформируется в следующее выражение:

$$i_{\phi_1} = \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_2}}{C_{\phi_1}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_1}}{\gamma_{\phi_2}} \cdot K} \quad (8)$$

В таблицах 4 и 5 представлены расчеты парциальных токов растворения цинка и меди из матрицы сплавов Cd-Zn и Ag-Cu, полученные с помощью уравнений (5), (4), (6) и (8).

Установлено также, что уравнение (8) описывает процесс растворения не только заэвтектических сплавов с эвтектикой нормального строения, но и процесс растворения эвтектических сплавов с аномальным типом эвтектики (разъединенная, игольчатая), причем во всем диапазоне составов (система сплавов Ag-Pb).

Справедливо соотношение (8) и для перитектических систем сплавов, в которых эвтектическая структура отсутствует (система сплавов Cu-Sn), а параметр  $\sigma$  теряет физический смысл.

Таблица 4

Парциальные токи растворения цинка из матрицы сплавов Cd-Zn в 1M NaClO<sub>4</sub>

Содержание Zn, % масс.	Токи растворения цинка, мкА				
	Эксперимент	Расчетные данные			
		ур.(5)	ур.(4)	ур.(6)	ур.(8)
5	5	5	5	5	-
10	20	20	17	17	-
15	60	75	51	51	-
25	300	299	353	353	-
30	386	400	402	402	411
40	485	471	498	498	499
50	560	-	558	558	572
60	637	-	620	620	634
70	678	-	674	674	686
80	720	-	723	723	732
90	771	-	767	767	772

Таблица 5

Парциальные токи растворения меди из матрицы сплавов Ag-Cu в 2M NH<sub>4</sub>F

Содержание Cu, % масс.	Токи растворения меди, мкА				
	Эксперимент	Расчетные данные			
		ур.(5)	ур.(4)	ур.(6)	ур.(8)
5	3	3	3	3	-
10	7	7	7	7	-
20	25	27	23	23	-
25	40	43	39	39	-
30	58	61	65	65	-
50	119	-	121	121	110
60	131	-	132	132	121
70	139	-	140	140	131
80	145	-	146	146	139
90	151	-	150	150	147

Таким образом, выведены более общие уравнения (6) и (8) для расчета парциальных токов растворения фаз из матрицы гетерогенных сплавов (эвтектические и перитектические системы сплавов, сплавы с промежуточными фазами и интерметаллическими соединениями). Уравнения не содержат эмпирических постоянных.

**В четвертой главе** предложен способ локального электрохимического анализа гетерогенных и гомогенных сплавов, не требующий градуировки.

Локальный электрохимический анализ гетерогенных сплавов осуществляют по градуировочной кривой  $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$  диаграммы «состав – ток» исследуемой металлической системы, используя в качестве аналитического сигнала величину парциального тока растворения фазы ( $i_{\phi_i}$ ) из матрицы сплава [1]. В работе [4] установлена аналитическая зависимость тока растворения фазы от ее содержания в сплаве, что позволило рассмотреть возможность разработки «безэталонного» способа локального электрохимического анализа.

Используя аналогию с процессом анодного растворения прессованных порошковых металлических композиций в условиях локального электрохимического анализа, предложено уравнение градуировочной кривой  $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$  для двухкомпонентных гетерогенных сплавов, ур. (4). Преобразовав данное выражение относительно концентрации одной из фаз, можно получить расчетное уравнение для определения фазового состава гетерогенного сплава:

$$C_{\phi_1} = \frac{1}{2a} \left\{ 100a - b + \frac{\gamma_{\phi_2}}{\gamma_{\phi_1}} \left( 1 - \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{i_{\phi_1}} \right) \right\} + \frac{1}{2a} \left\{ \left[ 100a - b + \frac{\gamma_{\phi_2}}{\gamma_{\phi_1}} \left( 1 - \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{i_{\phi_1}} \right) \right]^2 + 400a \cdot b \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

где  $i_{\phi_1}$  - парциальный ток растворения фазы из матрицы сплава;  $I_{\phi_1}^{\max}$  - максимальный ток растворения чистой фазы;  $a$  и  $b$  - параметры распределения фазы в матрице гетерогенного сплава.

Полученные таким образом значения фазового состава сплавов были пересчитаны в элементный состав по правилу «рычага», с учетом диаграммы состояния данной металлической системы. Таким образом, для определения фазового и элементного состава гетерогенного сплава достаточно измерить величины парциальных токов растворения соответствующих фаз по вольтамперограммам. Ниже (табл. 6-14) приводятся результаты таких расчетов для эвтектических сплавов и сплавов с промежуточными фазами и интерметаллическими соединениями; посчитаны стандартные отклонения (S, %).

Кроме того, уравнение (9) можно использовать для расчета содержания компонентов гомогенного сплава в случае их селективного растворения из матрицы сплава.

Таблица 6.

Результаты фазового и элементного анализа сплавов Cd-Sn в 1M NaClO<sub>4</sub>

( $I_{Cd}^{\max} = 952$  мкА;  $I_{Sn}^{\max} = 1720$  мкА;  $\gamma_{Cd} = 8,64$  г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{Sn} = 7,2984$  г/см<sup>3</sup>; P=0,95; n=5)

Содержание Cd в сплаве, % масс.	Найденное значение содержания фазы в сплаве, % масс.			
	Cd, % масс.	S, %	Sn, % масс.	S, %
10	10,08	0,145	94,68	0,011
20	19,65	0,076	87,89	0,013
30	29,79	0,042	67,01	0,005
40	40,70	0,026	59,32	0,006
50	51,47	0,021	49,87	0,010
60	60,42	0,026	40,33	0,019
70	68,86	0,037	30,62	0,039
80	81,45	0,732	20,17	0,091
90	88,52	1,114	9,79	0,208

Таблица 7.

Результаты фазового и элементного анализа сплавов Sb-Pb в 1M NaClO<sub>4</sub>  
 ( $I_{Sb}^{max} = 4048$  мкА;  $\gamma_{Pb} = 11,34$  г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{Sb} = 6,69$  г/см<sup>3</sup>; P=0,95; n=5)

Содержание Sb в сплаве, % масс.	Найденное значение содержания Sb в сплаве, % масс.	Стандартное отклонение S, %
2,51	2,35	0,369
10,55	8,05	0,246
15,37	14,86	0,150
19,46	18,49	0,114
32,00	34,29	0,034
48,37	51,32	0,008
56,66	58,17	0,005
69,20	68,57	0,002
82,10	82,05	0,001
87,10	87,60	0,001

Таблица 8.

Результаты фазового и элементного анализа сплавов Sn-Bi в 1M NaClO<sub>4</sub>  
 ( $I_{Sn}^{max} = 1772$  мкА;  $\gamma_{Sn} = 7,3$  г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{Bi} = 9,8$  г/см<sup>3</sup>; P=0,95; n=5)

Содержание Sn в сплаве, % масс.	Найденное значение содержания Sn в сплаве, % масс.	Стандартное отклонение S, %
5,00	4,47	0,004
10,00	10,01	0,005
20,00	20,37	0,009
40,00	39,58	0,023
60,00	59,90	0,068
80,00	80,41	0,230

Таблица 9.

Результаты фазового и элементного анализа сплавов Sn-Zn в 1M NaClO<sub>4</sub>  
 ( $I_{Zn}^{max} = 825$  мкА;  $\gamma_{\alpha} = 7,1$  г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{Zn} = 7,133$  г/см<sup>3</sup>;  $a_{Zn} = -0,0022$ ;  $b_{Zn} = 0,36$ ; P=0,95; n=5)

Содержание Zn в сплаве, % масс.	Фазовый состав		Элементный состав	
	Zn, % масс.	S, %	Zn, % масс.	S, %
15,00	14,18	0,027	15,04	0,027
20,00	19,91	0,036	20,71	0,035
30,00	31,08	0,064	31,77	0,062
40,00	40,35	0,103	40,95	0,101
50,00	50,42	0,178	50,91	0,174
60,00	59,26	0,293	59,66	0,287
70,00	71,20	0,604	71,49	0,592
80,00	79,79	1,066	80,00	1,044

Таблица 10.

Результаты фазового и элементного анализа сплавов In-Sb в 1M NaClO<sub>4</sub>( $I_{InSb}^{max} = 1400$  мкА;  $\gamma_{InSb} = 5,77$  г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{In} = 7,31$  г/см<sup>3</sup>;  $a_{InSb} = 0,0483$ ;  $b_{InSb} = 2,5$ ;  $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Элементный состав, % масс. Sb	Фазовый состав % масс. InSb	Найдено, % масс.			
		Фазовый состав		Элементный состав	
		% масс. InSb	S, %	% масс. Sb	S, %
10,00	19,42	18,62	0,263	9,59	0,070
30,00	58,28	59,48	0,096	30,62	0,025
40,00	77,70	77,74	0,025	40,02	0,007
45,00	87,41	87,29	0,009	44,93	0,002
50,00	97,12	97,15	0,002	50,01	0,0001

Таблица 11.

Результаты фазового и элементного анализа сплавов In-Sb в 1M NaClO<sub>4</sub>( $I_{Sb}^{max} = 4050$  мкА;  $\gamma_{InSb} = 5,77$  г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{Sb} = 6,69$  г/см<sup>3</sup>;  $a_{Sb} = -0,0417$ ;  $b_{Sb} = 7$ ;  $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Элементный состав, % масс. Sb	Фазовый состав % масс. Sb	Найдено, % масс.			
		Фазовый состав		Элементный состав	
		% масс. Sb	S, %	% масс. Sb	S, %
55,00	7,26	7,19	0,1899	54,97	0,0447
60,00	17,56	18,11	0,0974	60,27	0,0229
70,00	38,17	40,33	0,0229	71,05	0,0054
80,00	58,78	58,72	0,0062	79,97	0,0014
90,00	79,39	79,40	0,0014	90,01	0,0003
95,00	89,69	89,66	0,0007	94,98	0,0002

Таблица 12.

Результаты фазового и элементного анализа сплавов In-Pb в 1M NaClO<sub>4</sub>( $I_{Pb}^{max} = 210$  мкА;  $\gamma_{Sb} = 8,89$  г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{Pb} = 8,504$  г/см<sup>3</sup>;  $a_{Pb} = 0,00476$ ;  $b_{Pb} = 1,37$ ;  $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Элементный состав, % масс. Pb	Фазовый состав % масс. Pb	Найдено, % масс.			
		Фазовый состав		Элементный состав	
		% масс. Pb	S, %	% масс. Pb	S, %
42,00	7,06	12,92	0,033	42,63	0,038
46,00	44,24	47,50	0,023	46,35	0,026
50,00	81,41	81,39	0,009	50,00	0,011



Таблица 13.

Результаты фазового и элементного анализа сплавов Sn-Sb в 1М NaClO<sub>4</sub>

( $I_{SnSb}^{max} = 1540 \text{ мкА}$ ;  $\gamma_{SnSb} = 6,98 \text{ г/см}^3$ ;  $\gamma_{(Sn)} = 7,29 \text{ г/см}^3$ ;  $a_{(Sn)} = 0,0$ ;  $b_{(Sn)} = 1,70$ ;

$P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Элементный состав, % масс. Sn	Фазовый состав % масс. (SnSb)	Найдено, % масс.			
		Фазовый состав		Элементный состав	
		% масс. (SnSb)	S, %	% масс. Sn	S, %
90	83,33	80,97	0,068	88,87	0,016
80	62,50	60,82	0,045	79,19	0,010
70	41,67	39,70	0,028	69,06	0,007
60	20,83	19,35	0,017	59,29	0,004

Таблица 14.

Результаты фазового и элементного анализа сплавов Sn-Sb в 1М NaClO<sub>4</sub>

( $I_{(Sb)}^{max} = 3100 \text{ мкА}$ ;  $\gamma_{SnSb} = 6,98 \text{ г/см}^3$ ;  $\gamma_{(Sb)} = 6,7 \text{ г/см}^3$ ;  $a_{(Sb)} = 0,0$ ;  $b_{(Sb)} = 5,4$ ;  $P = 0,95$ ;

$n = 5$ )

Элементный состав, % масс. Sb	Фазовый состав % масс. (Sb)	Найдено, % масс.			
		Фазовый состав		Элементный состав	
		% масс. (Sb)	S, %	% масс. Sb	S, %
95	95,74	96,39	0,0004	96,30	0,0001
90	85,11	84,68	0,1299	90,80	0,0287
80	63,83	63,54	0,0114	80,86	0,0025
70	42,55	40,51	0,0416	70,04	0,0092
60	21,28	22,00	0,0927	61,34	0,0205

Поляризация поверхности гомогенного сплава в прижимной ячейке, заполненной фоновым электролитом, приводит к появлению на вольтамперной кривой одного максимума анодного тока ( $I_{cнл}$ ), который и является аналитическим сигналом для определения состава сплава методом локального электрохимического анализа. Анализ осуществляют по градуировочной кривой  $I_{cнл} = f(C_{\phi i})$ , которая описывается уравнением [4]

$$I_{cнл.} = I_A^{max} \cdot N_A + I_B^{max} \cdot N_B, \quad (10)$$

где  $I_{cнл.}$  - максимальный ток растворения сплава, мкА;  $I_A^{max}$ ,  $I_B^{max}$  - максимальный ток растворения чистых компонентов сплава, мкА;  $N_A$ ,  $N_B$  - молярная доля компонента в сплаве.

Дальнейшее преобразование данного выражения приводит к расчетному уравнению для определения элементного состава гомогенного сплава:

$$C_A = \frac{100}{1 + \frac{M_B}{M_A} \cdot \left( \frac{I_A^{\max} - I_B^{\max}}{I_{\text{спл}} - I_B^{\max}} - 1 \right)}, \quad (11)$$

где  $C_A$  - содержание компонента А в сплаве А-В в % масс.;  $M_A$  и  $M_B$  – молярная масса компонентов сплава в г/моль.

Таблица 15.

Результаты элементного анализа гомогенных сплавов Cu-Ni в 3М KCl ( $I_{Ni}^{\max} = 793$  мкА;  $\gamma_{Ni} = 8,9$  г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{Cu} = 8,96$  г/см<sup>3</sup>;  $a_{Ni} = -0,0067$ ;  $b_{Ni} = 0,68$ ;  $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Содержание Ni в сплаве, % масс.	Найденное значение содержания Ni в сплаве, % масс.	Стандартное отклонение S, %
50,00	47,33	0,080
60,00	60,04	0,155
70,00	75,27	0,522
80,00	80,13	0,897

Таблица 16

Результаты элементного анализа сплавов Au-Ag в подкисленном растворе NH<sub>4</sub>Cl ( $I_{Au}^{\max} = 600$  мкА;  $I_{Ag}^{\max} = 80$  мкА;  $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Содержание Au в сплаве, % масс.	Найдено Au, % масс.	Стандартное отклонение S, %
95	94,49	0,096
85	84,56	0,130
75	72,94	0,180

Таблица 17

Результаты элементного анализа сплавов Cu-Ni в 3 М KCl

 $(I_{Cu}^{max} = 241 \text{ мкА}; I_{Ni}^{max} = 793 \text{ мкА}; P=0,95; n=5)$ 

Содержание Cu в сплаве, % масс.	Найдено Cu, % масс.	Стандартное отклонение S, %
90,7	91,74	0,209
81,3	83,1	0,215
71,6	73,66	0,221
61,8	63,98	0,228

Для идеальных ограниченных твердых растворов (например, фазовая область (In) в сплавах In-Pb) для градуировочной кривой  $I_{cпл} = f(C_{\Phi_i})$  предложено уравнение

$$I_{cпл.} = I_{\Phi_1}^{max} \cdot N_{\Phi_1} + I_{\Phi_2}^{max} \cdot N_{\Phi_2}, \quad (12)$$

где  $I_{\Phi_i}^{max}$  - максимальный ток анодного растворения фазы на границе с областью гомогенности, мкА;  $N_{\Phi_i}$  - молярная доля фаз в сплаве, которая рассчитывается исходя из предположения о том, что компонентами данной фазовой области ограниченных твердых растворов являются фазы, расположенные на ее границах (для фазовой области (In) такими фазами являются чистый In и твердый раствор (In), соответствующий 20% масс. Pb), а вся фазовая область соответствует 100%.

После соответствующих преобразований выражения (12), можно получить расчетное уравнение для определения элементного состава гомогенного сплава в данной фазовой области

$$C_{Pb} = \frac{C_{Pb}^{z_2} - C_{Pb}^{z_1}}{1 + \frac{M_{In}}{M_{In}} \cdot \left( \frac{I_{In}^{max} - I_{In}^{max}}{I_{cпл} - I_{In}^{max}} - 1 \right)} + C_{Pb}^{z_1}, \quad (13)$$

где  $C_{Pb}$  - содержание свинца в сплаве, % масс.;  $C_{Pb}^{z_1}$  и  $C_{Pb}^{z_2}$  - содержание свинца в сплаве, соответствующее границам фазовой области (для фазовой области (In) в сплавах In-Pb  $C_{Pb}^{z_1} = 0,0$  % масс. Pb,  $C_{Pb}^{z_2} = 20,0$  % масс. Pb);  $M_{In}$  и  $M_{(In)}$  - молярные массы фаз, находящихся на границе фазовых областей (для фазовой области (In) в сплавах In-Pb  $M_{In} = 114,82$  г/моль;  $M_{(In)} = 126,06$  г/моль). Для определения элементного состава сплава достаточно снять поляризационные кривые сплава и фаз на границе с областью гомогенности.

В таблице 18 приводятся результаты таких определений для фазовой области (In) в системе сплавов In-Pb.

Для твердых растворов с отклонениями от идеальности в уравнение (12) вводится коэффициент активности фазы  $f_{\phi_i}$ . Так, например, для промежуточной фазы  $\alpha'$  в сплавах In-Pb для градуировочной кривой  $I_{cнл}=f(C_{\phi_i})$  используется уравнение

$$I_{cнл.} = I_{\phi_1}^{\max} \cdot N_{\phi_1} \cdot f_{\phi_1} + I_{\phi_2}^{\max} \cdot (1 - N_{\phi_1}) \cdot f_{\phi_2} \quad (14)$$

Следовательно, расчетное уравнение для определения элементного состава сплавов In-Pb в фазовой области  $\alpha'$  выглядит следующим образом

$$C_{Pb} = \frac{C_{Pb}^{e_2} - C_{Pb}^{e_1}}{1 + \frac{M_{\phi_1}}{M_{\phi_2}} \cdot \left( \frac{1}{1 - \frac{I_{cнл} - I_{\phi_2}^{\max}}{I_{\phi_1}^{\max} - I_{\phi_2}^{\max}} \cdot \frac{1}{f_{\phi_1}}} - 1 \right)} + C_{Pb}^{e_1}, \quad (15) \text{ где}$$

$C_{Pb}^{e_2}$  и  $C_{Pb}^{e_1}$  - границы области гомогенности промежуточной  $\alpha'$ - фазы (равны соответственно 41,24 и 21,5 % масс. Pb);  $M_{\phi_1}$  и  $M_{\phi_2}$  - молярная масса фаз на границах с областью гомогенности (127 и 140,69 г/моль соответственно). Результаты определения элементного состава промежуточной  $\alpha'$ - фазы представлены в табл. 19.

Для ограниченных твердых растворов (Pb) в системе сплавов In-Pb для градуировочной кривой  $I_{cнл}=f(C_{\phi_i})$  используется следующее уравнение:

$$I_{cнл.} = I_{(Pb)}^{\max} \cdot N_{(Pb)}^2 + I_{Pb}^{\max} \cdot (1 - N_{(Pb)})^2 \quad (16)$$

Следовательно, расчетное уравнение для определения элементного состава сплавов In-Pb в этой фазовой области будет иметь вид

$$C_{Pb} = \frac{C_{Pb}^{e_2} - C_{Pb}^{e_1}}{1 + \frac{M_{\phi_b}}{M_{Pb}} \cdot \left( \frac{1}{1 - \sqrt{\frac{I_{cнл} - I_{Pb}^{\max}}{I_{\phi_b}^{\max} - I_{Pb}^{\max}}}} - 1 \right)} + C_{Pb}^{e_1}, \quad (17)$$

где  $C_{Pb}^{c_2} = 100$  % масс. Pb; и  $C_{Pb}^{c_1} = 52$  % масс. Pb;  $M_{(Pb)} = 149,48$  г/моль;  $M_{Pb} = 207,2$  г/моль. В таблице 20 приводятся результаты определения элементного состава сплавов In-Pb в области ограниченных твердых растворов (Pb).

Таблица 18

Результаты элементного анализа сплавов In-Pb в фазовой области (In) в нас. растворе KCl ( $I_{In}^{max} = 832$  мкА;  $I_{\phi_1}^{max} = 772$  мкА; P=0,95; n=5)

Содержание Pb в сплаве, % масс.	Найдено Pb, % масс.	Стандартное отклонение S, %
6	4,66	0,893
12	9,78	0,812
18	18,16	0,693

Таблица 19

Результаты элементного анализа сплавов In-Pb в фазовой области  $\alpha'$  в нас. растворе KCl ( $I_{\phi_1}^{max} = 571$  мкА;  $I_{\phi_2}^{max} = 320$  мкА; P=0,95; n=5)

Содержание Pb в сплаве, % масс.	Найдено Pb, % масс.	Стандартное отклонение S, %
25	25,00	0,165
30	30,01	0,149
35	35,18	0,134
39	39,18	0,123

Таблица 20

Результаты элементного анализа сплавов In-Pb в фазовой области (Pb) в нас. растворе KCl ( $I_{\phi_b}^{max} = 210$  мкА;  $I_{Pb}^{max} = 22$  мкА; P=0,95; n=5)

Содержание Pb в сплаве, % масс.	Найдено Pb, % масс.	Стандартное отклонение S, %
60	59,18	0,243
75	75,20	0,357
80	78,66	1,728
90	89,38	1,098

Таким образом, на примере эвтектических систем сплавов, сплавов с промежуточными фазами и интерметаллическими соединениями, а также некоторых гомогенных сплавов, показана возможность «безэталонного» способа анализа поверхностного состава сплавов методом локального электрохимического анализа.

**В пятой главе** приведены результаты исследований кристаллической и электронной структуры сплавов методом ЛЭА.

**Исследование распределения фаз в эвтектической структуре сплавов.** В зависимости от вида и распределения твердых фаз, образующих эвтектику, различают структуры: нормальную (пластинчатая, стержневая, глобулярная), игольчатую (аномальную) и разъединенную. Очевидно, что особенности кристаллического строения эвтектических сплавов должны определенным образом влиять на их электрохимические свойства. Анодные свойства термических сплавов в методе ЛЭА характеризуются морфологией диаграмм «состав-ток». Установлено, что для эвтектических структур нормального кристаллического строения зависимость парциального тока растворения фазы из матрицы сплава от состава  $i_{\phi}=f(C_{\phi})$  описывается s-образной кривой и уравнениями (4) и (5) или выведенным нами в данной работе уравнением (7).

Величину  $\sigma$  и, следовательно, дисперсию генеральной совокупности можно рассчитать, используя экспериментальные данные, по уравнению

$$\sigma = \frac{2 \cdot i_m}{\sqrt{2\pi} \cdot \left(\frac{di}{dc}\right)_{c_i=C_m}} \quad (18)$$

или по тангенсу угла наклона прямой  $b \cdot \left(1 \pm \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot C_{\phi_i}\right) = f(C_{\phi_i})$ .

Коэффициент распределения  $b=K$  легко найти по экспериментальным данным путем графической экстраполяции зависимости (7) при  $C_m \rightarrow 0$ .

Таблица 21

Результаты определения параметра распределения  $\sigma$  для некоторых эвтектических сплавов методом ЛЭА

Сплав	Фазы, Составляющие эвтектику	Параметр распределения $\sigma$ , %	
		ур. (5)	ур. (6)
Zn-Cd	Zn,Cd	$\sigma_{Zn} = 7,00$	$\sigma_{Zn} = 8,00$
Cu-Ag	Cu,Ag	$\sigma_{Cu} = 12,00$	$\sigma_{Cu} = 14,80$
Cd-Pb	Cd,Pb	-	$\sigma_{Cd} = 29,50$
Cd-Sn	Cd,Sn	-	$\sigma_{Cd} = 26,74$
Cd-In	Cd, $\alpha$	$\sigma_{Cd} = 8,35$	-
Zn-Sn	Zn, $\alpha$	$\sigma_{Zn} = 3,20$	-
Sn-Cu	$\epsilon$ ,Cu (эвтектоид)	$\sigma_{\epsilon} = 11,20$	-

В таблице 21 представлены подобные расчеты параметров распределения для некоторых эвтектических систем сплавов.

Таким образом, на примере эвтектических структур нормального кристаллического строения убедительно доказана возможность использования метода ЛЭА для исследования кристаллической структуры

эвтектических образований. Подобное распределение характерно и для эвтектоидных структур.

**Исследование электронной структуры сплавов медь-никель.** Электронную структуру сплавов медь-никель изучали путем измерения работы выхода электрона, используя эффект Холла, магнитную восприимчивость и электросопротивление сплавов. Ранее было установлено, что морфология диаграммы «состав-ток» для сплавов медь-никель практически идентична морфологии диаграммы «состав-работа выхода электрона», то есть отражает не только фазовый состав, но и изменение электронной структуры сплавов с изменением их состава.

Предложены уравнения (19) и (20) для расчета работы выхода электрона в сплавах медь-никель:

$$\Phi_{\text{снл.}} = I_{\text{снл.}} \cdot \frac{\Phi_{\text{Ni}}^0 \cdot N_{\text{Ni}} + \Phi_{\text{Cu}}^0 \cdot N_{\text{Cu}}}{I_{\text{Ni}}^{\text{max}} \cdot N_{\text{Ni}} + I_{\text{Cu}}^{\text{max}} \cdot N_{\text{Cu}}} \quad (19)$$

$$\Phi_{\text{снл.}} = \frac{\Phi_{\text{Ni}}^0 - \Phi_{\text{Cu}}^0}{1 + \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Ni}}} \cdot K} + \Phi_{\text{Cu}}^0 \quad (20)$$

Однако, уравнение (19) справедливо в ограниченном диапазоне составов от 0 до 30-40 ат. % Ni. В диапазоне составов от 50-60 до 100 ат. % Ni расчет работы выхода электрона в сплавах медь-никель описывается уравнением (20).

Таблица 22

Результаты расчета работы выхода электрона в сплавах медь-никель

Содержание Ni в сплаве, % масс.	Работа выхода электрона, эВ		
	По данным работы [5]	Ур. (19)	Ур. (20)
9,3	4,34	4.31	4.35
18.7	4.39	4.33	4.39
28.4	4.44	4.42	4.42
38.2	4.51	4.52	4.51
48.1	4.63	-	4.61
58.1	4.74	-	4.74
68.4	4.89	-	4.88
78.7	4.97	-	4.96
89.3	5.03	-	5.03

Результаты расчетов, представленные в таблице 22, показывают, что расчетные и экспериментальные данные практически совпадают.

## ВЫВОДЫ

1. Получено новое уравнение для парциальных токов растворения компонентов из матрицы тройного эвтектического сплава кадмий-олово-висмут, которое может быть использовано для построения фазовой диаграммы «состав-ток» данной системы.
2. Изучены особенности анодного поведения перитектических сплавов олово-сурьма в условиях локального электрохимического анализа. Установлен фазовый состав данной металлической системы сплавов. Показано, что диаграмма «состав-ток» системы состоит из четырех фазовых полей – двух фазовых полей ограниченных твердых растворов на основе компонентов (Sn) и (Sb); двух гетерогенных фазовых областей ((Sn)+SnSb) и (SnSb+(Sb)).
3. Получено новое уравнение для парциального тока растворения фазы из матрицы гетерогенного сплава, не содержащее эмпирических постоянных, которое может быть использовано для построения фазовой диаграммы «состав-ток» двухкомпонентных гетерогенных сплавов.
4. Выведены уравнения для расчета содержания компонентов в сплаве; на их основе разработан экспрессный способ локального электрохимического анализа гетерогенных и гомогенных сплавов, не требующий градуировки.
5. Методом ЛЭА изучено распределение фаз в эвтектических структурах. Показано, что предложенная методика может быть распространена и на эвтектоидные образования.
6. Исследована электронная структура гомогенных сплавов медь-никель. Получены уравнения для расчета работы выхода электрона.

## Список цитируемой литературы

1. *В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2005.- Т.48.- №5.- С. 110-112.
2. *Ю.В. Рублинецкая.* Известия вузов. Химия и химическая технология.- 2008.- Т.51.- №5.- С. 115-118.
3. *Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Е.Ю. Мощенская.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2005.- Т.48.- №10.- С. 112-116.
4. *Y.V. Rublinetskaya, V.V. Slepishkin, E.Yu. Moshcenskaya, E.L. Suskina.* // ICAS-2006: Book of Abstracts International Congress on Analytical Sciences.- 2006, Moscow.- V.2.- P. 446.
5. *В.Н. Лепешинская, В.В. Скорчеллетти, В.П. Монастырев.* // Журн. прикладной химии.- 1963.- Т.38.- №7.- С. 1556-1562.



**Основное содержание диссертации опубликовано:****Статьи в журналах из перечня ВАК**

1. *Е.О. Ильиных, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин.* Особенности анодного поведения перитектической системы сплавов олово-сурьма в условиях локального электрохимического анализа // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2010. - Т. 53, №. 5. - С. 64-66.
2. *Е.О. Ильиных, Ю.В. Рублинецкая, И.К. Гаркушин.* Особенности локальной вольтамперометрии сплавов кадмий - свинец // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2010. - Т. 53, №. 2. - С. 113.
3. *Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Е.О. Ильиных.* Об электронной структуре сплавов медь-никель // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2010. - Т. 53, №. 3. - С. 155-157.
4. *Ю.В. Рублинецкая, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин.* Безэталонный способ локального электрохимического анализа гетерогенных сплавов // Журнал. аналит. химии. - 2009. – Т. 64, № 5. С. 525-528.
5. *Е.О. Ильиных, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Е.Л. Суськина.* Закономерности анодного растворения эвтектических сплавов кадмий-олово-висмут в условиях локального электрохимического анализа // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2008. - Т. 51, №. 6. - С. 101-102.
6. *Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Е.О. Ильиных, Е.Л. Суськина.* Новое уравнение для парциального тока и распределения растворяющейся фазы в матрице гетерогенного сплава // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Спецвыпуск «Проблемы электрохимии и экологии». - 2008. - С. 81-83.

**Тезисы и доклады на конференциях**

7. *Е.О. Ильиных, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Ю.П. Коврига.* Локальный электрохимический анализ сплавов олово-сурьма // Аналитика России: Тез. докл. III Всероссийской конференции с международным участием. - 2009, Краснодар. - С. 288.
8. *Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Е.О. Ильиных, Ю.П. Коврига.* Исследование перитектической системы сплавов олово-сурьма методом локального электрохимического анализа // Физика прочности и пластичности материалов: Тез. докл. XVII Международная конференция. 2009, Самара. – С. 126.
9. *Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Е.О. Ильиных.* Об электронной структуре сплавов медь-никель // Физика прочности и пластичности материалов: Тез. докл. XVII Международная конференция. 2009, Самара. – С. 125.
10. *Е.О. Ильиных, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин.* Исследование распределения фаз в эвтектических структурах сплавов методом локального электрохимического анализа // Физика прочности и пластичности

материалов: Тез. докл. XVII Международная конференция. 2009, Самара. – С. 124.

11. *Е.Л. Суськина, Е.О. Ильиных, Ю.В. Рублинецкая.* Исследование распределения металлов в эвтектической структуре сплавов методом локального электрохимического анализа // Аналитика и аналитики: Тез. докл. II Междунар. Форума. 2008, Воронеж. - С. 709.

12. *Е.Л. Суськина, Е.О. Ильиных, Ю.В. Рублинецкая.* Закономерности анодного растворения трехкомпонентных эвтектических сплавов кадмий-олово-висмут // Аналитика и аналитики: Тез. докл. II Междунар. Форума. 2008, Воронеж. - С. 708.

13. *Е.О. Ильиных, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин.* Безэталонный способ локального электрохимического анализа поверхности гомогенных сплавов // Аналитика и аналитики: Тез. докл. II Междунар. Форума. 2008, Воронеж. - С. 137.

14. *Е.О. Ильиных, Ю.В. Рублинецкая.* Особенности безэталонного способа локального электрохимического анализа сплавов кадмий-свинец // ЭМА-2008: Тез. докл. VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа. – 2008, Уфа. - С. 306.

15. *Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Е.О. Ильиных, Е.Л. Суськина.* Новое уравнение для парциального тока и распределения растворяющейся фазы в матрице гетерогенного сплава // Электрохимия и экология: Тез. докл. Всероссийской конференции. – 2008, Новочеркасск. - С. 14.

16. *Ю.В. Рублинецкая, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин.* Безэталонный способ локального электрохимического анализа гомогенных и гетерогенных сплавов // Аналитика России: Тез. докл. II Всероссийской конференции с международным участием. - 2007, Краснодар. - С. 97.

17. *J.V.Rublinetskaja, E.J.Moshchenskaja, E.L.Suskina, E.O.Iljinyh, V.V.Slepushkin.* Definition of parameters of distribution of phases in the matrix of heterogeneous alloys the method of the local electrochemical analysis // Modern Physical Chemistry for advanced materials (MPC 07): Book of Abstracts International Congress. - 2007, Kharkiv. - P. 327-328.

18. *Е.О. Ильиных.* Безэталонный способ анализа термических сплавов методом локального электрохимического анализа. Наука молодая. НТП. СамГТУ. 2007. С. 11-12.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д212.217.05  
ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет  
(протокол № 16 от 13 июля 2010 г.)  
Заказ № 731 Тираж 100 экз.  
Формат 60x84/16. Отпечатано на ризографе.

---

ГОУВПО Самарский государственный технический  
университет  
Отдел типографии и оперативной печати  
443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244