Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Н. ЗНАТОКОВА и В. И. ЛИХТМАН

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СПЕКАНИИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ МЕДЬ — ОЛОВО

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 III 1955)

Изучение фазовых превращений в металлокерамических композициях медь — олово представляет особый интерес прежде всего потому, что эти композиции широко используются для практических целей в разных отраслях промышленности, а также и потому, что они наименее полно изучены. В иностранной и отечественной литературе ([1-3]) прочно утвердилось мнение, что система медь — олово в процессе спекания должна рассматриваться как система, содержащая жидкую фазу в довольно широком интервале температур. По расплавлению олова она втягивается капиллярными силами в микропоры между частицами меди, растекается по поверхности этих частиц и обволакивает их тонкой пленкой. В дальнейшем с повышением температуры спекания усиливается процесс диффузионного проникновения олова в медь, приводящий к образованию новых фаз и, в конечном итоге, к образованию однородного α-твердого раствора (при содержании олова в шихте до 13%).

Указанный механизм спекания системы медь — олово, основанный на чисто умозрительных заключениях, не имеет прямых экспериментальных доказательств.

В проведенной нами работе, результаты которой излагаются ниже, выявлен иной механизм спекания металлокерамической системы медь — олово, что может иметь значение для рациональной технологии этих материалов.

1. Предварительными опытами на образцах, моделирующих контакт меди с оловом в порошковых брикетах, было показано, что в области температур 200—235° имеет место диффузия меди в олово с образованием новых фаз на границе раздела медь — олово и внутри объема олова. В этих опытах на тщательно очищенную поверхность медной пластинки наносился слой олова толщиной до 1 мм методом электролитического осаждения. Затем такие образцы помещались в печь и отжигались в восстановительной атмосфере при разных температурах и разных временах выдержки при данной температуре.

Интересно отметить, что в указанной области температур (200—235°) даже при длительных выдержках (до 24 час.) не наблюдается сколько-нибудь заметного диффузионного проникновения олова в медь, что обнаруживается измерением микротвердости в непосредственной близости к границе, тогда как обратный процесс — проникновение меди в олово — идет довольно интенсивно, особенно при температурах, близких к плавлению олова. При этом отчетливо обнаруживается образующийся переходный диффузионный слой на границе медь — олово со стороны олова. Этот слой состоит из двух фаз — фазы серого цвета (ε-фазы Cu_3Sn, содержащей 38% Sn), примыкающей к меди, и фазы белого цвета (η-фазы, Cu_6Sn_5, содержащей 61% Sn), примыкающей к олову. Толщина переходного слоя растет по мере роста температуры отжига или времени от-

жига при данной температуре. При температуре плавления олова (232°), наряду с переходным слоем значительной толщины, появляются крупные белые иглы интерметаллического соединения Cu_6Sn_5 (η-фазы), идущие вглубь олова и захватывающие почти весь его объем. На рис. 1 *а* представлена микрофотография границы медь — олово после отжига при 215° в течение 10 час.

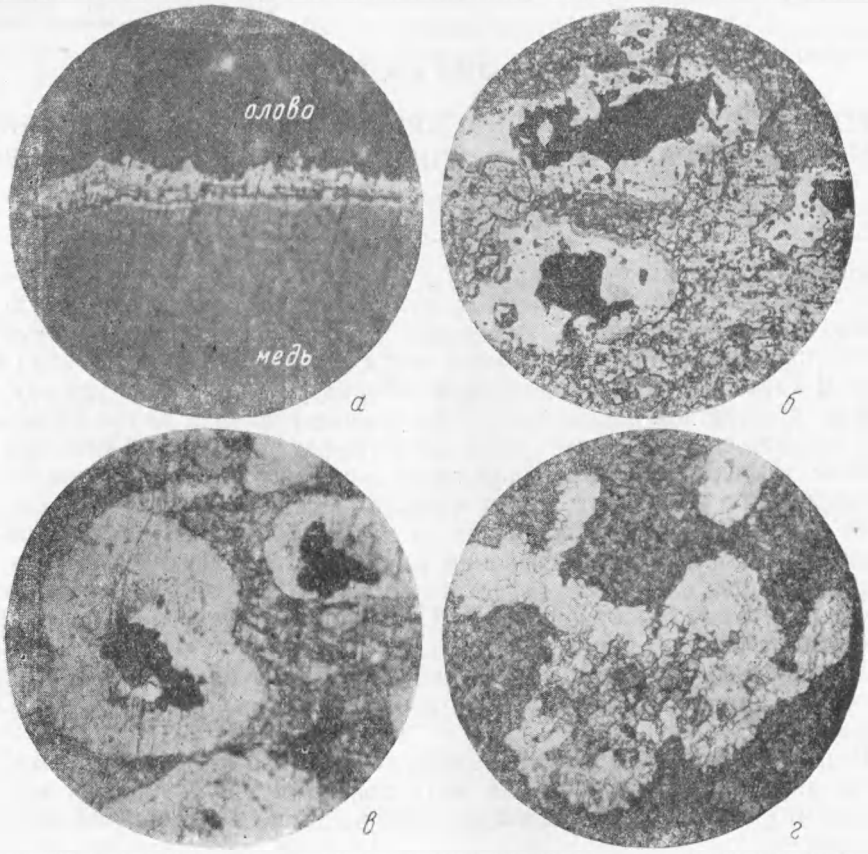


Рис. 1

2. Исследование, проведенное на прессовках в той же области температур (200—235°), показало, что и здесь на границе между медными и оловянными частицами развиваются процессы, вполне аналогичные тем, которые наблюдались нами на моделях. При 200° уже через 4 часа по периферии оловянных частиц возникает тонкий белый слой интерметаллического соединения Cu_6Sn_5, наиболее богатый оловом. При температуре плавления олова (232°) такой слой обнаруживается уже через несколько минут, а через 30 мин. на месте бывших участков олова появляются сплошные блестящие участки η-фазы, по периферии которых виден тонкий слой ε-фазы, окрашивающийся при травлении раствором $(NH_4)_2S_2O_8$ в серый цвет. Через 2 часа эта структура выражена еще резче (рис. 1 *б*). Эти новые фазы отличаются от олова не только своим цветом, но и микротвердостью. Микротвердость (измеренная при нагрузке 5 Г) белой фазы 460—610 кГ/мм² и серой 179—285 кГ/мм² , тогда как у олова она составляет 16—25 кГ/мм², а у меди 80—110 кГ/мм². Совершенно такая же структура получена при температуре ниже плавления олова (200°) и выдержке 12 час.

Следовательно, в прессовках, так же как и в модельных двойных образцах, в указанной области температур происходит реактивная диффу-

зия с образованием твердой белой η-фазы, на границе которой с медью образуется постепенно новая фаза, являющаяся соединением, более бедным оловом. Такой процесс может осуществляться не только при расплавлении олова, но и в твердом его состоянии при достаточной длительности диффузии.

При дальнейшем повышении температуры процесс развивается в направлении увеличения объема ε-фазы как за счет уменьшения объема η-фазы, так и за счет окружающей меди (рис. 1 *в*, температура 300° и выдержка 2 часа). На этой стадии заметного проникновения олова в медь с образованием твердого раствора еще не происходит; микротвердость меди остается одинаковой как вдали от участков, богатых оловом, так и вблизи от них и составляет те же 80—110 кГ/мм².

При нагревании до 400° исчезают остатки η-фазы внутри участков, богатых оловом. Теперь эти участки целиком состоят из ε-фазы, а при 420° на периферии ε-фазы появляется очень тонкий слой нового соединения, δ-фазы, еще более богатого медью, также белого цвета, как и первая исчезнувшая η-фаза. С повышением температуры этот слой распространяется вглубь, и к 500° во многих участках этот процесс заканчивается и они целиком переходят в δ-фазу. Развитие этой стадии диффузионного процесса представлено на рис. 1 *г*.

Вместе с тем в рассматриваемом интервале температур начинается интенсивное разрушение образовавшихся интерметаллических соединений и образование твердого раствора олова в меди. Образование твердого раствора обнаруживается по микротвердости: вблизи участков интерметаллических соединений она поднимается до 141—258 кГ/мм².

К 600° этот процесс в основном заканчивается, повсеместно образуется твердый раствор с остатками сильно раздробленной δ-фазы (или эвтектоида $\delta + \alpha$). Твердый раствор на этой стадии еще неоднороден; его микротвердость колеблется в пределах 165—233 кГ/мм². При 700° твердый раствор гомогенизируется, остатки δ-фазы почти совсем исчезают. Наконец, при 800° получается однородный α-твердый раствор ($H_{м5}$ 213—233 кГ/мм²).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что спекание медно-оловянных композиций нельзя считать спеканием в присутствии жидкой фазы. Если даже в результате достаточно быстрого прогрева олово сохранится до температуры плавления, то образующаяся жидкая фаза немедленно обволакивается тонким, но быстро утолщающимся слоем твердой η-фазы, возникающей в результате растворения меди в олове, препятствующим растеканию олова. Следовательно, сколько-нибудь длительное существование жидкой фазы при температурах выше 232° невозможно, так как фаза η исчезает до 400°, т. е. до температуры плавления, и заменяется еще более тугоплавкими фазами ε и δ. Последние же разрушаются, образуя α-твердый раствор к 600°, т. е. опять-таки ниже температуры плавления.

Образование некоторого количества жидкой фазы возможно только при нагреве до температур выше 700°, когда происходит перитектическая реакция, но при условии, если твердый раствор еще не вполне однороден. Для однородного 10% α-твердого раствора образование жидкой фазы возможно лишь при достижении линии солидуса (840°).

Таким образом, характерной особенностью процесса спекания металлокерамической системы медь — олово и происходящих при этом фазовых превращений является отсутствие жидкой фазы.

Поступило
24 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Ю. Бальшин, Порошковое металловедение, 1948. [2] R. Girschig, La métallurgie des poudres, Paris, 1951. [3] F. Lenel, Metals Technology, 15, 4 (1948).