

КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ОЛОВО—МЕТАЛЛ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА

В. Н. Еременко, Н. Д. Лесник, Л. И. Кострова, П. А. Верховодов

Осуществление многих технологических процессов в значительной степени определяется взаимодействием жидкого металла с твердым. Поэтому актуальным является изучение процессов, происходящих на поверхности раздела твердого и жидкого металла, в условиях, близких к технологическим, в частности при растекании.

В данной работе в широком интервале температур изучено строение и фазовый состав переходной зоны в системах жидкое олово — ме-

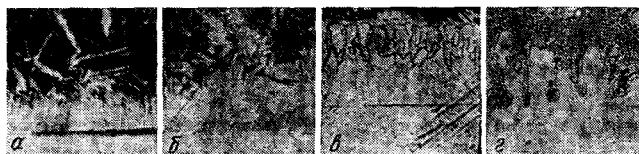


Рис. 1. Микроструктура переходной зоны в контактных парах: а — Co—Sn, $T=500^\circ$; б — Co—Sn, $T=800^\circ$; в — Fe—Sn, $T=1000^\circ$; з — Ni—Sn, $T=1200^\circ$. Время изотермической выдержки 60 с ($\times 200$). Травитель: 4 мл $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (следы) + 3 мл $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3$ мл H_2O .

талл семейства железа, формируемой в условиях экспериментов по растеканию. Опыты проводили в вакууме $(2-4) \cdot 10^{-3}$ Па в температурном интервале $400-1200^\circ$ на установке, позволяющей осуществлять отдельный нагрев исследуемых объектов и визуально наблюдать смачивание и растекание. Использовали железо армко, электролитические кобальт и никель и олово ОВЧ-000. Полированную по 12-му классу чистоты пластинку железа, кобальта или никеля непосредственно перед опытом по смачиванию отжигали в вакууме при температуре 1200° в течение 30 мин. Навеска олова была постоянной (0,03 г). Время изотермической выдержки после приведения жидкого олова в контакт с твердой подложкой составляло 60 с. Затем контактную пару охлаждали до комнатной температуры и контактный угол смачивания измеряли на микроскопе УИМ-21 на теновом изображении застывшей капли*. Разброс в измерениях углов не превышал $1-2^\circ$. На поперечных срезах образцов после опытов по смачиванию готовили шлифы. Строение переходной зоны на контактной границе исследовали с помощью микроструктурного анализа (рис. 1). Наряду с микроструктурным проводили рентгеноспектральный микроанализ на приборе «Микроскан-5». При использовании пучка электронов с энергией 25 кэВ диаметр эффективного объема образца составляет 1,5—2 мкм. Поскольку толщина слоев, зафиксированных в переходной зоне, в несколько раз превышает эту величину, на основании данных о распределении элементов (рис. 2) можно достоверно идентифицировать промежуточные фазы, образующиеся на контактной границе [1, 2]. В таблице приведен фазовый состав переходной зоны в системах олово — металл семейства железа, наблюдаемый после охлаждения контактной пары до комнатной температуры. Экспериментальные данные свидетельствуют о хорошем смачивании жидким оловом железа, кобальта и никеля (рис. 3). С повышением температуры контактные углы убывают и при 1200° олово полностью смачивает все металлы семейства железа. Переходная зона на межфазной границе (см. таблицу) формируется в процессе изотерми-

* В системах олово—металл семейства железа изменение контактного угла смачивания при охлаждении образца до комнатной температуры невелико, в пределах воспроизводимости эксперимента ($3-5^\circ$).

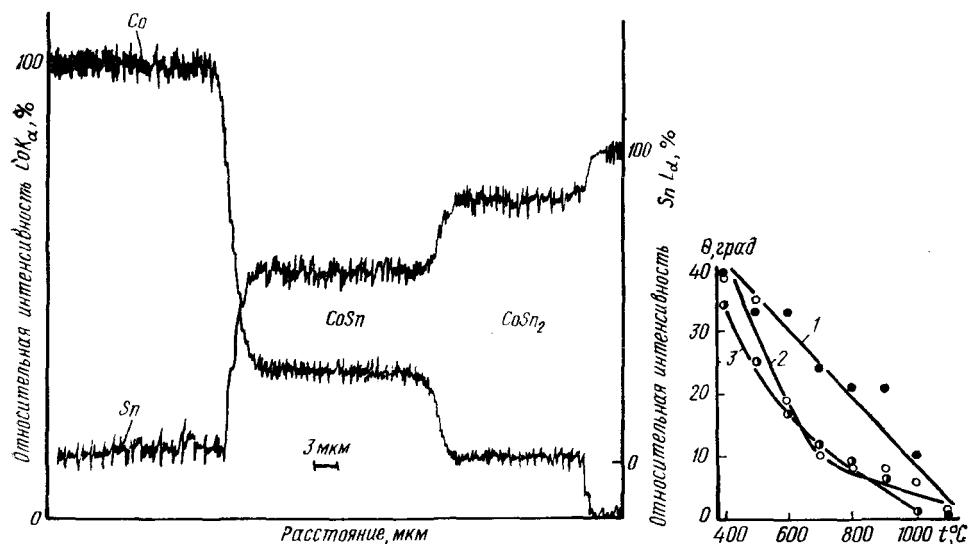


Рис. 2. Распределение кобальта и олова в переходной зоне при температуре 800° и времени изотермической выдержки 60 с.

Рис. 3. Температурная зависимость конечных контактных углов при смачивании оловом Fe (1), Co (2) и Ni (3).

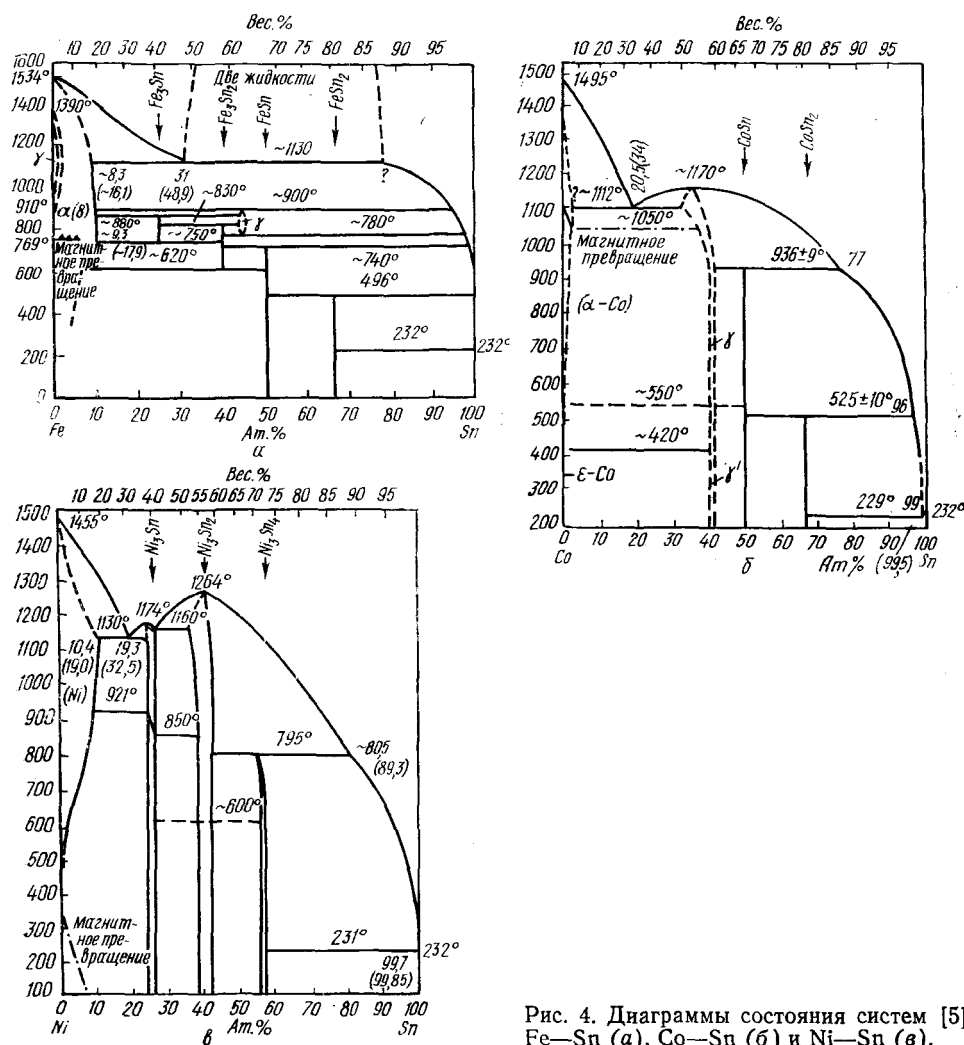


Рис. 4. Диаграммы состояния систем [5] Fe—Sn (а), Co—Sn (б) и Ni—Sn (в).

Фазовый состав переходной зоны в системах олово—металл семейства железа
(после охлаждения контактной пары до комнатной температуры)

$t, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	
	переходной зоны	закристаллизовавшегося расплава
Fe — Sn		
400	FeSn ₂	Первичные кристаллы FeSn ₂ в матрице $\langle \text{Sn} \rangle$
500	—	То же
600, 700	FeSn	» »
800	—	FeSn и FeSn ₂ в матрице $\langle \text{Sn} \rangle$
900, 1000, 1110	—	Вторичные кристаллы Fe ₃ Sn ₂ * в матрице $\langle \text{Fe} \rangle$, затем FeSn и FeSn ₂ в матрице $\langle \text{Sn} \rangle$
1200	—	$\langle \text{Fe} \rangle^*$, затем FeSn и FeSn ₂ в матрице $\langle \text{Sn} \rangle$
Co — Sn		
400, 500	CoSn ₂	Первичные кристаллы CoSn ₂ в матрице $\langle \text{Sn} \rangle$
600, 700, 800, 900	CoSn	Достройка слоя CoSn, кристаллы CoSn ₂ в матрице $\langle \text{Sn} \rangle$
1000	Co ₃ Sn ₂	Слой CoSn и CoSn ₂ в матрице $\langle \text{Sn} \rangle$
Выше 1100°	—	Эвтектика: Co ₃ Sn ₂ + $\langle \text{Co} \rangle$
Ni — Sn		
400, 500	Ni ₃ Sn ₄	Первичные кристаллы Ni ₃ Sn ₄ в матрице $\langle \text{Sn} \rangle$
600, 700, 800	Ni ₃ Sn ₂	Достройка слоя Ni ₃ Sn ₂ , кристаллы Ni ₃ Sn ₄ в матрице $\langle \text{Sn} \rangle$
900, 1000, 1100	Ni ₃ Sn*, затем Ni ₃ Sn ₂	То же
1200	—	Эвтектика: Ni ₃ Sn + $\langle \text{Ni} \rangle$

* Слой, прилегающий к тугоплавкой составляющей контактной пары.

ческой выдержки при температуре опыта (1 мин) и охлаждения контактной пары до температуры кристаллизации расплава (40—50 мин).

Система Fe—Sn. В соответствии с диаграммой состояния (рис. 4, а) на контактной границе однофазный слой FeSn₂ при температуре 400° может расти в результате реактивной диффузии. При охлаждении он незначительно достраивается в процессе кристаллизации, поскольку растворимость железа в жидком олове мала. При 500° на границе с железом может образоваться слой FeSn (см. рис. 4, а), однако зафиксировать его нам не удалось. Очевидно, скорость растворения слоя этого интерметаллида в олове при указанной температуре существенно превышает скорость роста. Наблюдаемый однофазный слой FeSn₂ формируется при кристаллизации расплава.

Микроструктура переходной зоны в интервале 600—700° представляет собой слой станнида FeSn₂, в объеме которого наблюдаются внедрения фазы FeSn. При изотермической выдержке на межфазной границе железо—олово растет слой FeSn. В процессе охлаждения по перитектической реакции (496°) образуется фаза FeSn₂. При дальнейшем понижении температуры рост слоя осуществляется в процессе кристаллизации станнида из расплава. Кроме того, поскольку в интерметаллидах FeSn и FeSn₂ более подвижным элементом является олово [3], возможен рост слоя FeSn₂ в результате направленной диффузии олова в сторону железа. (О преимущественной диффузии олова свидетельствует наличие мелких пор в слое FeSn₂, особенно на границе с железом.)

При температурах выше 800° все станниды железа неустойчивы (рис. 4, а), то есть при изотермической выдержке на межфазной границе идет только процесс растворения, и наблюдаемая микроструктура

переходной зоны формируется исключительно при охлаждении. При затвердевании расплава после выдержки при 800° на границе с железом растет слой FeSn, а затем при дальнейшем понижении температуры кристаллизуется станид FeSn₂. Переходная зона, сформировавшаяся при охлаждении контактной пары от температур 900—1100°, имеет более сложное строение (см. рис. 1, в). В целом порядок кристаллизации фаз согласуется с фазовыми равновесиями в двойной системе Fe—Sn. Первоначально на поверхности железа кристаллизуется твердый раствор на основе железа. Выделения фазы Fe₃Sn₂ в объеме слоя <Fe> могут расти в результате вторичной кристаллизации или превращения в твердом состоянии $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Sn}_2 + \langle \text{Fe} \rangle$ [4]. При дальнейшем охлаждении расплава кристаллизуется станид FeSn, а затем при температуре ниже 500° — FeSn₂. В случае полного смачивания (1200°) микроструктура переходной зоны представляет собой три слоя: твердый раствор <Fe> растет на границе с железом, затем последовательно кристаллизуются фазы FeSn и FeSn₂.

Системы Co—Sn и Ni—Sn. Строение переходной зоны на межфазной границе в этих системах имеет много общего. В интервале температур 400—500° на контактной границе зафиксирован однофазный слой (см. рис. 1, а). Растущие в сторону олова зубчатые и игольчатые кристаллы являются фазами CoSn₂ (в системе Co—Sn) и Ni₃Sn₄ (в системе Ni—Sn). Интерметаллидная прослойка на границе с кобальтом (или никелем) образуется в результате реактивной диффузии, дальнейший рост слоя происходит в процессе затвердевания расплава. Растворимость кобальта и никеля в жидком олове при этих температурах выше, чем железа [5], соответственно толще и слой станидов.

При температуре выше 600° характерно наличие двух или трех слоев интерметаллических фаз (см. рис. 1, б и таблицу). Слои, прилегающие к тугоплавкой составляющей контактной пары, растут в результате реактивной диффузии. Одновременно с ростом слоя может идти его растворение. Слой со стороны олова состоит из фаз CoSn₂ (в системе Co—Sn) и Ni₃Sn₄ (в системе Ni—Sn) и растет в результате кристаллизации из расплава при охлаждении. При трехслойном строении переходной зоны (см. таблицу) средний слой может расти по диффузионному механизму (в системе Ni—Sn), а также в процессе кристаллизации.

В случае полного смачивания олово покрывает всю поверхность твердого металла в виде тонкой пленки. Сформировавшаяся при затвердевании расплава микроструктура переходной зоны представляет собой эвтектическую смесь фаз (см. таблицу и рис. 1, г).

При температуре 1200° становится заметной диффузия олова в твердые железо, кобальт и никель. По данным распределения элементов на контактной границе, полученным с помощью рентгеноспектрального микроанализа, удалось установить примерную ширину диффузионной зоны. Для железа, кобальта и никеля она составляет 50, 10 и 6 мкм соответственно. Олово быстрее диффундирует в твердое железо. Наличие переходной зоны в контактных парах Fe—Sn было зафиксировано и в интервале 900—1100°. Ширина диффузионной зоны с ростом температуры увеличивается и составляет при 900, 1000 и 1100° величины порядка 6, 12 и 17 мкм соответственно.

Следовательно, в системах олово — металл семейства железа строение и фазовый состав переходной зоны, сформировавшейся при растекании и последующем охлаждении контактной пары, изменяются в зависимости от температуры и отражают характер фазовых равновесий в соответствующих двойных металлических системах. В системах Co—Sn и Ni—Sn при всех температурах, вплоть до полного смачивания, в процессе растекания на межфазной границе может образовываться в твердом состоянии интерметаллидный слой по механизму реакционной диффузии в отличие от системы Fe—Sn, в которой при температуре выше 800° на межфазной границе может идти только процесс растворения.

1. Верховодов П. А. Программа расчета концентраций химических элементов по интенсивностям рентгеновского излучения при локальном анализе электронным зондом (алгоритм и программа).— Киев, 1979.—44 с.— Рукопись деп. в УкрРФАП 12.11.1979, № 5331-79.
2. Верховодов П. А., Сабокаръ В. К. Рентгеноспектральный микроанализ диффузионных зон протяженностью менее трех микрон.— Порошковая металлургия, 1983, № 8, с. 92—95.
3. Van Beek J. A., Stolbe S. A., Loo F. J. J. Multiphase diffusion in the systems Fe—Sn and Ni—Sn.— Z. Metallk., 1982, 73, N 7, S. 439—444.
4. Treheux D., Duc D., Guiraldenq P. Determination des limites de solubilité de l'étain dans les phases alpha et gamma du fer.— Mém. Sci. Rev. Mét., 1974, 71, N 5, p. 289—293.
5. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.— М.: Металлургиздат, 1962.— Т. 1/2. 1488 с.

Ин-т проблем материаловедения АН УССР,
Киев

Поступила 28.03.84

УДК 546.815:661.882:541.127

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА С КАРБОНАТОМ СВИНЦА

А. А. Двернякова, В. И. Стеценко, М. В. Сидоренко

Известно, что титанат свинца $PbTiO_3$ наряду с титанатами кальция, стронция, бария широко используется для получения керамических материалов [1]. Ранее нами были исследованы фазовые превращения и кинетика синтеза титанатов на основе гидратированных диоксида титана и карбонатов стронция и бария [2, 3], а также фазовые превращения при нагревании гидратированных диоксида титана (рутил, анатаз), карбоната свинца и их эквимольных смесей [4].

В данной работе исследована кинетика взаимодействия гидратированного диоксида титана рутильной ($TiO_2 \cdot 0,3 H_2O$) и анатазной ($TiO_2 \cdot 0,45 H_2O$) модификаций с гидратированным карбонатом свинца $PbCO_3 \cdot nH_2O$ при отношении $Pb : Ti = 1$. Методика получения исходных компонентов и их стехиометрических смесей описана в работе [4]. Там же установлено, что взаимодействие компонентов начинается при 150° , однако протекает с небольшой скоростью. Кинетику синтеза титаната свинца исследовали в интервале температур $400—700^\circ$. Эквимольные смеси компонентов в количестве 5—10 г просушивали в тиглях при 150° 2 ч, затем помещали в печь-термостат, где выдерживали при определенной температуре. О степени превращения судили по содержанию свободного оксида свинца в исследуемых образцах, которое определяли химическим анализом трилонометрически.

На рис. 1 представлены кинетические кривые синтеза титаната свинца при температурах $400, 500, 600$ и 700° на анатазе и рутиле. Как видно, скорость реакции и выход титаната свинца в значительной степени зависят от температуры. До 500° взаимодействие компонентов протекает медленно, процесс активизируется при 600° и выше. Выход титаната свинца при 700° за 10 мин достигает 97 % на анатазе и 85 % на рутиле. В конце синтеза (см. рис. 1, кривые 4) выход титаната свинца на рутиле за 1 ч достигает почти 100 %. В продукте содержится свободного PbO не более 0,2 %. Выход титаната свинца на анатазе за то же время достигает 98 %. В продукте остается до 2 % свободных оксидов и при дальнейшем нагревании эта величина не изменяется. Такое же явление наблюдалось при исследовании кинетики синтеза титаната бария [3]. Объясняем мы его тем, что сферические частицы гидратированного рутила с размером 3—5 мкм не спекаются в агрегаты при синтезе, и поэтому процесс в основном протекает в кинетической области. Частицы анатаза с размером до 1 мкм в большей степени гидратированы и склонны спекаться в монолитные керамические агре-