

Синтез порошкового сплава Cu–Sn контактным вытеснением из раствора

М. Г. Галуза, Т. Н. Воробьева, О. Н. Врублевская

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, *e-mail: mashandra.by@mail.ru*

Порошковые сплавы Cu–Sn применяются для получения токопроводящих паст и припоев, востребованных в приборостроении и микроэлектронике, в производстве износостойких смазок, антифрикционных материалов, в лакокрасочной промышленности для нанесения защитно-декоративных покрытий благодаря их способности к пайке, декоративному виду и высокой коррозионной устойчивости. Порошки металлов и сплавов получают методами диспергирования металлургических заготовок, испарением и конденсацией металлов в вакууме или в атмосфере инертного газа высокотемпературным восстановлением металлов из соединений и т. д. [1–3]. Более прост и экономичен метод контактного вытеснения (КВ) из раствора.

Цель данного исследования заключалась в разработке метода получения сплава Cu–Sn в виде порошка с использованием процесса КВ меди(II) оловом из раствора, установлении влияния условий осаждения на соотношение металлов в сплаве и его фазовый состав, а также в изучении фазовых превращений в продуктах КВ при прогреве.

Для получения сплава высокодисперсный порошок олова выдерживали заданное время в сильноокислом растворе медного купороса с $\text{pH} < 1$ при 20 или 60 °С и интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. Реакция КВ протекала по схеме: $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^0 + \text{Sn}^{2+}$. Количество олова и меди в порошках определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр «Elvax Light SDD»). Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (ДРОН – 3.0, излучение CoK_α).

Оловянный порошок в растворе КВ мгновенно меняет окраску с серебристой на красно-коричневую, что свидетельствует об осаждении меди. Из данных рентгенофлуоресцентного анализа следует, что порошок олова, выдержанный 30 с в растворе КВ с концентрацией CuSO_4 0,06 М при 60 °С, содержит ~ 60 ат.% олова, а после 5 минут протекания процесса атомная доля олова составляет ~ 10 ат.% и на более поздних стадиях практически не изменяется (рис. 1, кривые I и VI). Понижение температуры раствора КВ до комнатной приводит к незначительному уменьшению скорости реакции и доля олова в полученных порошках колеблется в пределах ~ 20–65 ат.%. (рис. 1, кривые II и V). При этом элементный состав порошков перестает изменяться после 10 мин протекания процесса.

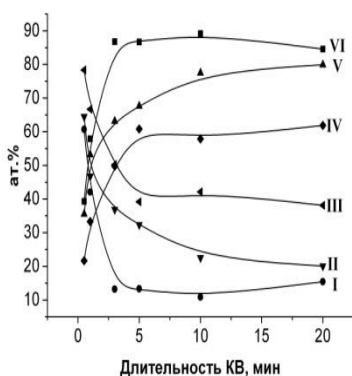


Рис. 1. Доля олова (I, II, III) и меди (IV, V, VI) в порошках в зависимости от длительности КВ: I, II, V, VI – 0,06 М раствор CuSO_4 ; III, IV – 0,03 М раствор CuSO_4 ; II, III, IV, V – 20 °С; I, VI – 60 °С

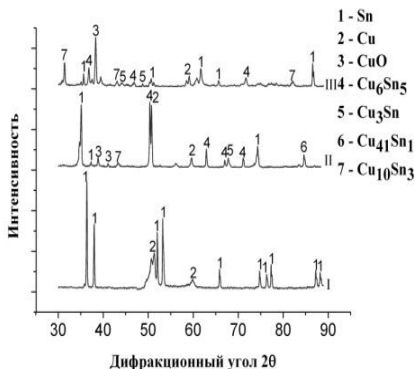


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Cu–Sn, полученных обработкой порошка олова в растворе КВ 1 мин: I – исходный порошок после сушки, II и III – после сушки и прогрева при 230 и 420 °С соответственно

Более значительно понизить скорость реакции позволяет двукратное уменьшение концентрации CuSO_4 , при котором доля олова в полученных порошках составляет ~ 40–80 ат.% (рис. 1, кривые III и IV). Независимо от температуры раствора и концентрации соли меди в изученных пределах доля металлов в порошках практически не изменяется после 5–10 мин протекания процесса, когда вокруг частиц олова образуется довольно герметичная оболочка меди, что подтверждено данными сканирующей электронной микроскопии.

Судя по рентгенограммам, полученные порошки содержат лишь фазы кристаллической меди и олова (рис. 2, кривая I). С увеличением длительности осаждения интенсивность и количество пиков олова уменьшаются, а меди, наоборот, растут. Экспериментально обнаружено, что полученные порошки могут быть спрессованы в таблетки и смешаны с флюсом для пайки. Для изучения поведения порошков при нагревании спрессованные таблетки подвергали термической обработке в атмосфере аргона при температурах 230 и 420 °С. Рентгенограммы прогретых образцов свидетельствуют о наличии в порошках интерметаллидов (η - Cu_6Sn_5 , ϵ - Cu_3Sn , δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ и ξ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ фаз), а также следового количества оксида меди CuO (рисунок 2, кривые II и III).

Таким образом, метод КВ позволяет легко варьировать соотношение металлов в получаемых порошках в пределах от ~ 10 до ~ 80

ат.% олова, изменяя длительность процесса, концентрацию сульфата меди, а также соотношение взятых для реакции количеств олова и Cu(II) . Порошки Cu-Sn содержат кристаллические фазы меди и олова, могут быть спрессованы в таблетки и смешаны с флюсом для пайки. Прогрев порошков в диапазоне 230–420 °С приводит к образованию интерметаллических соединений в результате подплавления фазы олова и процессов диффузии.

Список литературы

1. С. С. Набойченко. Порошки цветных металлов. М.: Металлургия, 1997.
2. Т. N. Vorobyova [et. al.]. Surfaces and Interfaces (2016) 4 : 9.
3. Г. А. Либенсон. Процессы порошковой металлургии М.: МИСИС, 2001.

Образование и формирование структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при термической конверсии сульфата железа (II)

Л. С. Ещенко, К. В. Бородина, Д. М. Новик

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь, e-mail: ksenia_borodina@ymail.com

Основой красных синтетических пигментов является $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), от размера и формы частиц которого зависят оттенки цвета пигмента. Способы получения гематита основаны как на химическом осаждении гидратированных оксидов железа с последующей их дегидратацией, так и на термическом разложении железосодержащих реагентов, в частности железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [1]. Термический способ отличается энергоемкостью из-за формирования структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 900–950 °С, при этом происходит спекание частиц твердой фазы и образование серосодержащей газовой среды, требующей очистки. Особый интерес для получения пигментных материалов представляет низкотемпературная переработка железного купороса в присутствии щелочных реагентов в оксид железа(III) и труднорастворимые или растворимые сульфат-содержащие соединения [2]. Пигментные материалы, содержащие, кроме хромофора ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), и нерастворимые соединения, относятся к группе пигментов-наполнителей, применяемых в производстве пластмасс, резин, в строительной и бумажной промышленности.

Целью данной работы явилось исследование процесса переработки железного купороса, содержащего масс. %: FeSO – 47,8, свободной H_2O – 3,7 и H_2SO_4 – 1,2, путем термощелочной конверсии FeSO_4 в системе