

УДК 621.922

Р.С. Шмегера¹, В.І. Куш¹, А.Г. Князева²*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України¹**Інститут фізики міцності і матеріалознавства СВ РАН²***МАКРОКІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ СИСТЕМИ Ni-Sn ПРИ ІНТЕНСИВНОМУ ЕЛЕКТРОСПІКАННІ**

Запропоновано макрокінетичну модель формування інтерметалідів в суміші порошків нікелю та олова при швидкому нагріванні в процесі інтенсивного електроспікання.

Ключові слова: порошкова суміш, інтерметалід, інтенсивне електроспікання, гетерогенна структура

Р.С. Шмегера, В.И. Куш, А.Г. Князева**МАКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Ni-Sn ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ЭЛЕКТРОСПЕКАНИИ**

Предложена макрокинетическая модель формирования интерметаллидов в смеси порошков никеля и олова при быстром нагреве в процессе интенсивного электроспекания.

Ключевые слова: порошковая смесь, интерметаллид, интенсивное электроспекание, гетерогенная структура

R.S. Shmegera, V.I. Kushch, A.G. Knyazeva**MACROKINETIC MODEL OF Ni-Sn SYSTEM INTERMETALLICS FORMATION DURING INTENSIVE ELECTRIC SINTERING**

Macrokinetic model of intermetallics formation in rapidly heated mixture of nickel and tin powders during the intensive electrosintering has been developed.

Keywords: powder mixture, intermetallic, intensive electrosintering, heterogeneous structure

Постановка проблеми. Традиційним методам виробництва алмазовмісних композитів (КАМ) на металевих зв'язках (гаряче пресування, гаряче ізостатичне пресування, інфільтрація та вільне спікання) притаманна тривала дія високої температури, що призводить до розтріскування та графітизації алмазів і, як наслідок, деградації властивостей композиту. Можливість підвищення якості КАМ за рахунок суттєвого зниження температури і скорочення часу спікання стимулює пошук нових зв'язок та застосування сучасних "швидких" технологій порошкової металургії, до яких належить і метод інтенсивного електроспікання [1]. Суть методу полягає у швидкому нагріванні порошкової заготовки прямим пропусканням електричного струму з одночасним прикладанням значного тиску, що дає можливість одержання композитів з малою залишковою пористістю зв'язки і неушкодженими алмазами. Втім, забезпечення високої якості КАМ потребує обґрунтованого вибору складу, формування належної структури і властивостей зв'язки та її надійного контакту з алмазними кристалами.

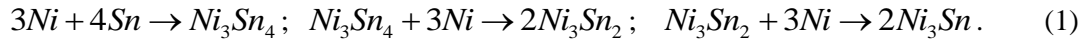
В [2] розроблено оптимізовану під процес інтенсивного електроспікання багатокомпонентну зв'язку КАМ на основі Ni-Sn. При використанні олова як активатора спікання за рахунок утворення рідкої фази та хімічних реакцій в сплаві формується гетерогенна структура, де інтерметалідні сполуки відіграють роль жорсткої армуючої фази. Як наслідок, механічні властивості сплаву системи Ni-Sn змінюються в широких межах залежно від співвідношення його компонентів, що відкриває можливість налаштування складу, структури і властивостей зв'язки під конкретне застосування. Втім, при цьому виникає питання вибору термобарочасових параметрів електроспікання, які забезпечують повну консолідацію композиту, оскільки швидкість хімічних реакцій суттєво залежить від складу вихідної суміші та температурного режиму спікання. Принципово важливим параметром є час спікання: з міркувань збереження якості алмазів він має бути якнайменшим, але при цьому достатнім для формування гетерогенної мікроструктури внаслідок протікання хімічних реакцій. Оскільки інтенсивне електроспікання є швидкоплинним і суттєво нестационарним процесом, необхідною передумовою раціонального вибору його технологічних параметрів є розбудова і аналіз відповідних теоретичних моделей.

Аналіз останніх досягнень і публікацій. Згідно фазової діаграми двокомпонентної системи Ni-Sn (напр., [3, 4]), при взаємодії нікелю з оловом можливе утворення інтерметалідів Ni₃Sn₄, Ni₃Sn₂ та Ni₃Sn. Дослідженню вказаної системи присвячена значна кількість публікацій: втім, відомі в літературі дослідні дані (напр., [5, 6]) і теоретичні моделі [7, 8] по формуванню інтерметалідів системи Ni-Sn стосуються лише випадку ізотермічних умов і суцільних зразків. Робота [9] є ймовірно єдиною, де досліджувалась суміш порошків нікелю і олова: встановлено, що

її нагрів до 300°C з наступною витримкою призводить до утворення всіх трьох інтерметалідів, втім жодних кількісних даних не наведено. На відміну від ізотермічного випадку, в літературі відсутні як дослідні дані щодо поведінки системи Ni-Sn при швидкому нагріві, так і теоретичні результати, які могли би бути використані для прогнозування поведінки таких систем.

Постановка завдань. Нашою метою є розробка макрокінетичної моделі формування інтерметалідів в суміші порошків нікелю та олова в неізотермічних умовах та її дослідна перевірка в умовах інтенсивного електроспікання.

Викладення основного матеріалу. З можливих хімічних реакцій в системі Ni-Sn [3, 4], обмежимося найбільш очевидними і дослідно підтвердженими



Введемо позначення для масових концентрацій реагентів и продуктів:

$$y_1 = [Ni]; y_2 = [Sn]; y_3 = [Ni_3Sn_4]; y_4 = [Ni_3Sn_2]; y_5 = [Ni_3Sn]. \quad (2)$$

де n - кількість речовин, задіяних в реакціях (в нашому випадку, 5). Для кожної реакції має виконуватись закон збереження маси:

$$\sum_{k=1}^n v_{ki} m_k = 0 \quad (i=1, \dots, r), \quad \sum_{k=1}^n y_k = 1, \quad (3)$$

де v_{ki} - стехіометричний коефіцієнт компонента k в реакції i (в нашому випадку $r=3$); m_k - його молярна маса [кг/моль]: $m_1=58.69 \cdot 10^{-3}$; $m_2=118.71 \cdot 10^{-3}$; $m_3=3m_1+4m_2$; $m_4=3m_1+2m_2$; $m_5=3m_1+m_2$.

Формально-кінетичні рівняння записуємо на основі стандартних рівнянь балансу зі врахуванням дифузії як найповільнішого процесу, який протікає на рівні окремих часток і впливає на формально-кінетичні закони. Рівняння балансу мають вигляд

$$\rho \frac{dy_k}{dt} = \omega_k, \quad (4)$$

де ω_k - сума джерел і стоків компонента k в реакціях:

$$\omega_k = \sum_{i=1}^r m_k v_{ki} \Phi_i. \quad (5)$$

Тут Φ_i - швидкості реакцій [моль/(м³с)], залежні від концентрацій за законом діючих мас:

$$\Phi_1 = z_1 y_1^3 y_2^4; \Phi_2 = z_2 y_3 y_1^3; \Phi_3 = z_3 y_4 y_1^3, \quad (6)$$

де (див., наприклад, [10]):

$$z_i = z_{i0} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \exp(-p_i y) y^{-s_i}, \quad (7)$$

де $y = y_2 + y_3 + y_4$ - нерухомий компонент, який утруднює дифузію реагентів один до одного і відведення продуктів із зони реакції, z_{i0} - константи швидкості реакцій, R - універсальна газова стала, T - температура, E_{ai} - енергії активації реакцій. Параметри гальмування p_i, s_i визначають з досліду або знаходять з моделей мікрорівня, в яких враховується дифузія через шар продукту, реакції на межі розділу між окремими частинками різних розмірів і т.д. [11]. Всі мікроскопічні процеси відбиваються на величинах констант, величини z_i вимірюються в моль/(м³с). Явний вигляд системи (4):

$$\begin{aligned} \rho \frac{dy_1}{dt} &= -3m_1[\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3]; \quad \rho \frac{dy_2}{dt} = -4m_2 \Phi_1; \\ \rho \frac{dy_3}{dt} &= m_3[\Phi_1 - \Phi_2]; \quad \rho \frac{dy_4}{dt} = m_4[2\Phi_2 - \Phi_3]; \quad \rho \frac{dy_5}{dt} = 2m_5 \Phi_3. \end{aligned} \quad (8)$$

У якості прикладу проведемо розрахунки для суміші порошків Ni + 12%Sn, яка нагрівається по деякому відомому закону $T(t)$. В початковий момент часу склад системи задано умовою

$$y_1 = y_{10}; \quad y_2 = y_{12}; \quad y_3 = y_4 = y_5 = 0. \quad (9)$$

Для знаходження зміни з часом масового вмісту компонентів необхідно інтегрувати систему звичайних диференціальних рівнянь (8) при початкових умовах (9). Матеріальні параметри, які є вхідними даними цієї задачі і наведено нижче, взято з [3, 5, 7, 12]; $p_i = 10$, $s_i = 0$ [10].

Таблиця 1

Теплофізичні властивості інтерметалідів системи Ni-Sn

Фаза	$T_{пл}$, К	ρ , г/см ³	C_p , $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	M , $\frac{г}{моль}$	S_{298}^0 , $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	$-\Delta H_{298}$, $\frac{кДж}{моль}$
Ni ₃ Sn ₄	1057	8.42	160.3	650.9	257.7	177.3
Ni ₃ Sn ₂	1538	9.02	108.7	413.5	173.6	156.9
Ni ₃ Sn	1250	9.49	99.6	294.8	131.4	93.7

Таблиця 2

Формально-кінетичні параметри реакцій

Реакція	$S_{реакції}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$	E_a , Дж/моль	z_{i0} , 1/с
$3Ni + 4Sn \rightarrow Ni_3Sn_4$	-38.10	49060	$7.217 \cdot 10^{11}$
$Ni_3Sn_4 + 3Ni \rightarrow 2Ni_3Sn_2$	-0.119	242670	$5.87 \cdot 10^9$
$Ni_3Sn_2 + 3Ni \rightarrow 2Ni_3Sn$	-0.419	243300	$5.686 \cdot 10^9$

Систему рівнянь (8) розв'язували методом Рунге-Кутта при змінній в часі температурі

$$T(t) = \begin{cases} (T' t - T_0)/(T_{max} - T_0) & t \leq t_{max} \\ T = T_{max}, & t > t_{max} \end{cases} \quad (10)$$

де T_0 - початкова температура, t_{max} - час нагріву до максимальної температури T_{max} .

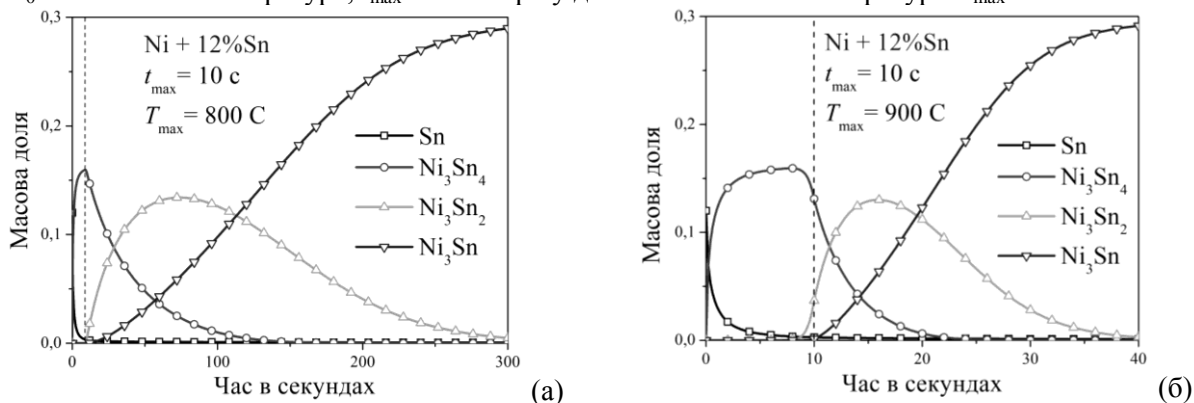


Рис. 1. Хімічні перетворення в системі Ni-Sn при нагріванні від $T_0 = 20^\circ\text{C}$ до (а) $T_{max} = 800^\circ\text{C}$ і (б) $T_{max} = 900^\circ\text{C}$ за $t_{max} = 10$ секунд з наступною витримкою.

На рис. 1 наведено розрахункові дані щодо хімічних перетворень в системі Ni-Sn при нагріві від 20 до 800°C (рис.1(а)) і 900°C (рис.1(б)) за 10 секунд з наступною витримкою. Модель прогнозує швидке зменшення (практично до нуля) вмісту олова вже на етапі нагріву ($t_{max} < 10$ сек) з утворенням інтерметаліду Ni₃Sn₄. Втім, при $t = t_{max}$ уже маємо певну долю Ni₃Sn₂, в подальшому ці два інтерметаліди внаслідок реакції з нікелем перетворюються в Ni₃Sn. При цьому для $T_{max} = 800^\circ\text{C}$ розрахункова тривалість хімічних реакцій складає 5 хвилин, при $T_{max} = 900^\circ\text{C}$ варто очікувати завершення хімічних перетворень в системі Ni-Sn уже після 30 секунд витримки.

Для дослідної перевірки розвинутої моделі було проведено інтенсивне електроспікання двокомпонентної зв'язки КАМ Ni + 12%Sn з температурним профілем, близьким до (10) з $T_{max} = 900^\circ\text{C}$ та виконано дослідження її мікроструктури і фазового складу. На рис. 2(а) показано мікроструктуру частково спеченої зв'язки: темний колір - нікель, світлий - олово, сірий - шар інтерметаліду Ni₃Sn₄, чорний - пори. За даними рентгеноструктурного аналізу, зв'язка містить також 4 мас% інтерметаліду Ni₃Sn. Спікання було навмисно перервано після 12 секунд, щоб зафіксувати еволюцію структури, зокрема, товщину реакційного шару (до речі, вона майже постійна). Структура тієї ж зв'язки, спеченої протягом 30 секунд, є однорідною і практично безпористою (рис. 2(б)), а

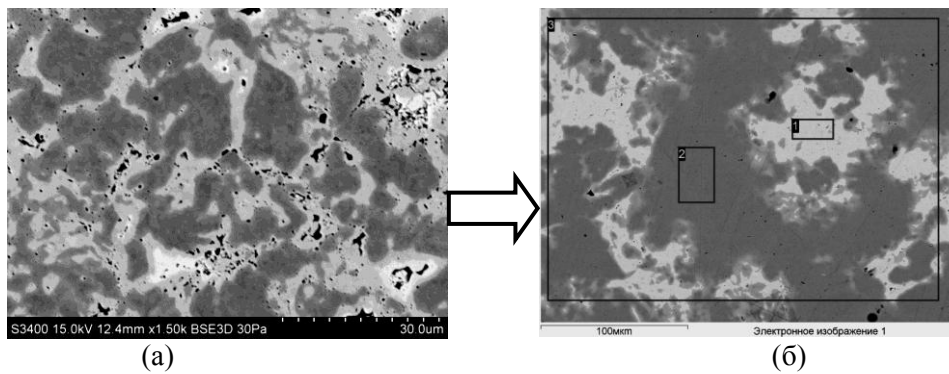


Рис. 2. Мікроструктура частково (після 12 секунд) і повністю (після 30 секунд) спеченої двокомпонентної зв'язки Ni + 12%Sn

Таблиця 3

Елементний склад зв'язки в точках зондування (в вагових %)

Спектр (рис. 2б)	C	Ni	Sn	сполука
1	3.91	57.56	38.54	Ni ₃ Sn
2	5.21	94.79	-	Ni
3	5.60	83.60	10.79	Ni + Ni ₃ Sn

рентгеноспектральний мікроаналіз елементного складу (табл. 3) підтверджує, що армуюча фаза практично повністю складається з інтерметаліду Ni₃Sn. Це говорить про завершення, попри короткий час електроспінання, хімічних реакцій в даній системі. Наведені дослідні дані якісно і кількісно узгоджуються з результатами моделювання, що є підтвердженням адекватності запропонованої моделі.

Висновки.

1. Запропонована макрокінетична модель процесу формування інтерметалідів системи Ni-Sn в порошковій суміші при неізотермічних умовах забезпечує прогнозування тривалості хімічних реакцій в залежності від складу композиції і температури. Дані дослідної перевірки моделі підтверджують її адекватність.

2. Розвинутий підхід може бути застосовано для прогнозування процесу формування інтерметалідів в споріднених порошкових системах при швидкому нагріванні.

3. Поєднання даної моделі з відомими моделями реологічної поведінки порошків відкриває можливість опису процесу ущільнення хімічно-активних порошкових систем [10,11].

Список використаних джерел:

1. Майстренко А.Л., Иванов С.А., Переяслов В.П., Волошин М.Н. Интенсивное электроспекание алмазосодержащих композиционных материалов // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 5. – С. 39 – 45.
2. Шмегера Р.С., Куц В.І., Майстренко А.Л. Металічна зв'язка на основі нікелю для інтенсивного електроспінання алмазовмісних композитів // Сверхтвердые материалы. – 2014. – № 6. – С. 44 – 53.
3. Van Beek J.A., Stolbe S.A., van Loo F.J.J. Multiphase diffusion in the systems Fe-Sn and Ni-Sn // Z. Metallkde. – 1982. – Vol. 73, № 7. – P. 439 – 444.
4. Schmetterer C., Flandorfer H., Richter K.W. et al. A new investigation of the system Ni-Sn // Intermetallics. – 2007. – Vol. 15. – P. 869–884.
5. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И., Верховодов П. А. Контактные реакции при растекании олова в никеле // Порошковая металлургия. – 1985. – № 3. – С. 31-34.
6. Bader S., Gust W., Nieber H. Rapid formation of intermetallic compounds by interdiffusion in the Cu-Sn and Ni-Sn systems // Acta metall. mater. – 1995. – Vol. 43. – P. 329-337.
7. Klepser C.A. Growth of Intermetallic Phases at Low Temperature. – PhD Thesis, MIT. – 1996. – 138 p.
8. Dybkov V.I. Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics. – Kyiv: IPMS Publications. – 2013. – 398 p.
9. Gur D., Bamberger M. Reactive isothermal solidification in the Ni-Sn system // Acta Materialia. – 1998. – Vol. 46. – P. 4917 – 4923.
10. Сорокова С.Н., Князева А.Г. Связанная модель спекания порошков системы Ti-TiAl₃ // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314, № 2. – С. 96 – 101.
11. Евстигнеев Н.К., Князева А.Г. Выбор реологической модели для описания синтеза интерметаллида, совмещенного с экструзией через коническую пресс-форму // Вестник ПГТУ. Механика. – 2010. – № 1. – С. 59 – 71.
12. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds (Second revised and extended edition) // Weinheim, Wiley. – VCH. – 2002. – 928 с.

Рецензент

Майстренко А.Л., чл.-кор. НАНУ, зав. відділу, д.т.н., проф.

Стаття надійшла до редакції 31.03.2016.