

## КІНЕТИКА РОЗТІКАННЯ В МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМАХ З ХІМІЧНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ КОМПОНЕНТІВ

*Представлено результати експериментального дослідження кінетики розтікання в бінарних металевих системах з різним характером хімічної взаємодії компонентів. Досліджено вплив на розтікання процесів утворення на міжфазовій границі проміжних фаз та взаємного розчинення розплаву і твердої фази. Одержані результати свідчать про те, що навіть на початкових стадіях розтікання в нестационарних гідродинамічних умовах хімічна взаємодія на периметрі змочування істотно впливає на швидкість розтікання.*

Розтікання являється початковою стадією при утворенні міжфазової поверхні тверде/рідке і тому суттєво впливає на властивості композиційних матеріалів, які одержують із застосуванням технологічних процесів спікання, просочування, паяння, тощо. На сьогоднішній день механізм розповсюдження рідини по твердій поверхні недостатньо з'ясований. Особливо це стосується систем із взаємною розчинністю та хімічною взаємодією компонентів. В цьому випадку хімічний склад, а отже і властивості міжфазових поверхонь тверде/газ, рідке/газ і тверде/рідке змінюються в процесі розтікання. Від співвідношення швидкості хімічної взаємодії на контактній границі та швидкості потоку рідини залежить, наскільки процеси, що відбуваються на міжфазових поверхнях, впливають на кінетику розтікання.

Процес розтікання починається після приведення поверхні рідини в контакт з поверхнею твердого тіла і утворення елемента міжфазової поверхні тверде-рідке. Дослідження початкових стадій розтікання олова та міді по металах сімейства заліза [1—6] показали, що цей акт не є миттєвим. Було зафіксовано існування інкубаційного періоду, що передує розтіканню. Його тривалість залежить від способу приведення в контакт рідини з поверхнею твердого тіла та від тих параметрів експерименту, які суттєво впливають на стан та чистоту контактуючих поверхонь (вакуум, температура). Так, при утворенні контакту між розплавленим оловом та поверхнею кобальту в вакуумі  $(2-4) \cdot 10^{-3}$  Па інкубаційний період був від 0,7 до кількох секунд при 500—600 °С і зменшувався до 0,05—0,2 секунд при підвищенні температури до 700—1000 °С.

На початкових стадіях процесу, коли під дією рушійної сили рідина залучається до руху, діють переважно інерційні сили опору і роль взаємодії між рідиною та твердою поверхнею виявити досить складно. Для з'ясування впливу інерційних ефектів було досліджено залежність кінетичних параметрів процесу від маси розплаву в широкому температурному інтервалі на прикладі системи Sn — Co, для якої характерна як взаємна розчинність компонентів в твердій та рідкій фазах, так і хімічна взаємодія з утворенням інтерметалідних сполук [4].

Для вивчення впливу на кінетику розтікання різного характеру взаємодії між рідкою фазою та твердою поверхнею було вибрано два типи бінарних систем. Роль взаємної розчинності компонентів досліджували в системах Cu (*рідка фаза*) — Fe, Co, Ni (*тверда фаза*). В цих металевих системах розчинність компонентів змінюється в широкому інтервалі концентрацій, а інтерметалідні фази не утворюються [7]. Вплив формування проміжних фаз на межі розділу тверде/рідке вивчали на прикладі систем Sn (*рідка фаза*) — Fe, Co, Ni (*тверда фаза*), в яких спостерігається утворення інтерметалідних сполук [7]. Підтвердженням інтенсивної хімічної взаємодії в процесі розтікання було експериментально зафіксоване утворення на міжфазовій границі тверде/рідке перехідної зони, яка являла собою кристали відповідних станнідів в матриці твердого розчину на основі олова [8].

Для уникнення інерційних ефектів, які неминуче виникають в момент контакту при опусканні (падінні) краплі рідини на тверду поверхню, використовували методику перетікання краплі

на тверду пластинку, що повільно підводилась зверху [9]. Процес фіксували за допомогою швидкісної (до 4000 кадрів за секунду) профільної кінозйомки. Всі досліді проводили в вакуумі не гірше, ніж  $(2-4) \cdot 10^{-3}$  Па.

#### Експериментальні результати та їх обговорення

Формально-кінетичний аналіз експериментальних даних був проведений з використанням двох залежностей:

$$l = K \cdot \tau^n \quad (1)$$

та

$$\cos \theta_{\text{ривн.}} - \cos \theta_{\text{дин.}} = A \cdot e^{-C\tau}, \quad (2)$$

де  $l = r - r_0$  ( $r$  та  $r_0$  радіуси площі контакту в даний момент і на кінець інкубаційного періоду, відповідно);

$\theta_{\text{ривн.}}$  та  $\theta_{\text{дин.}}$  — квазі-рівноважний та динамічний контактні кути, відповідно;

$A$ ,  $C$ ,  $n$  та  $\tau$  — константи.

Було показано, що характер експериментальних кривих дозволяє виділити два температурних інтервали. Їх існування обумовлено різним співвідношенням кінетичного та транспортного опору в процесі розтікання. Кінетичний опір віддзеркалює швидкість хімічної взаємодії на міжфазовій поверхні, а транспортний — швидкість доставки рідини до периметра змочування.

**Кінетичний режим**, за якого лімітуючою стадією процесу є взаємодія на периметрі краплі, реалізується в системах олово — метал сімейства заліза при низьких температурах. Форма поверхні краплі в процесі розтікання близька до форми шарового сегмента, оскільки кінетичний опір переважає над транспортним. При підвищенні температури ступінь деформації форми поверхні краплі збільшується, що свідчить про зменшення кінетичного опору внаслідок більш інтенсивної взаємодії на трифазовій границі тверда поверхня — рідина — газ.

Значення константи  $C$  (рівняння (2)) були розраховані з експериментальної залежності контактних кутів в координатах  $\lg(\cos \theta_{\text{ривн.}} - \cos \theta_{\text{дин.}}) - \tau$ . Для аналізу зв'язку між кінетичними характеристиками розтікання та хімічною взаємодією на периметрі змочування додаткову інформацію дає структура та фазовий склад перехідної зони на контактній границі. Перехідна зона, що фіксується на міжфазовій поверхні тверде-рідке по завершенні розтікання, віддзеркалює характер та інтенсивність хімічної взаємодії на периметрі змочування.

Нижче наведено експериментальні значення константи  $C$  та дані про будову перехідної зони на міжфазовій поверхні для систем, в яких відбувається як взаємне розчинення компонентів, так і хімічна взаємодія з утворенням інтерметалідних фаз, а саме, систем олово — метал сімейства заліза.

### СИСТЕМИ ОЛОВО-МЕТАЛ СІМЕЙСТВА ЗАЛІЗА

#### Олово-залізо

$T, ^\circ\text{C}$	$C, \text{сек}^{-1}$	Характер фазових перетворень у системі [7] та будова перехідної зони на міжфазовій межі [8]
500	10	При температурі 496 °С в результаті перитектичної реакції утворюється інтерметалід $\text{FeSn}_2$ . Розчинність заліза в олові дуже незначна. В перехідній зоні зафіксовано шар фази $\text{FeSn}_2$ на межі залізо-олово, який формується внаслідок реактивної дифузії.
600	147	При температурах >500 °С станнід $\text{FeSn}_2$ не існує, проте може утворюватися інтерметалід $\text{FeSn}$ внаслідок перитектичної реакції ( $T_p = 740$ °С). Розчинність заліза в олові збільшується і становить при $T = 700$ °С близько 2—3 ат.%. Перехідна зона складається зі щільного шару станніду $\text{FeSn}$ , що утворюється в результаті реактивної дифузії на межі залізо-олово та кристалів інтерметаліду $\text{FeSn}_2$ в матриці олова, які формуються в процесі кристалізації краплі.
700	134	
800	479	В температурному інтервалі 800—1000 °С розчинність заліза в олові збільшується, при цьому утворення стійких інтерметалідних фаз не відбувається. Перехідна зона складається з виділень кристалів $\text{FeSn}_2$ та $\text{FeSn}$ в матриці олова, які формуються в процесі кристалізації краплі. Утворення щільного шару інтерметалідної фази на межі залізо-олово не спостерігається.
900	477	
1000	465	

Отже, при низьких температурах при розтіканні олова по залізу на периметрі змочування відбуватиметься акт хіміко-адсорбційної взаємодії, який призводить до утворення інтерметаліду. З підви-

щенням температури зростає роль розчинення заліза в олові, і саме цей процес превалює при високих температурах. Зміна характеру хімічної взаємодії збігається зі зміною величини константи  $C$ .

**Олово-кобальт**

$T, ^\circ\text{C}$	$C, \text{сек}^{-1}$	Характер фазових перетворень у системі [7] та будова перехідної зони на міжфазовій межі [8]
400	26	При температурі 525 °С в результаті перитектичної реакції утворюється станнід $\text{CoSn}_2$ . Розчинність кобальту в олові при цьому $\sim 4$ ат.%. Перехідна зона є шаром фази $\text{CoSn}_2$ на межі кобальт-олово, який формується внаслідок реактивної дифузії, та виділення кристалів цього ж інтерметаліду в матриці олова в процесі кристалізації краплі.
500	111	
600	486	В температурному інтервалі 600—800 °С може утворюватись інтерметалід $\text{CoSn}$ в результаті перитектичної реакції ( $T_p=936$ °С). З підвищенням температури суттєво зростає розчинність кобальту в олові від $\sim 5$ ат.% при 600 °С до 20 ат.% при 800 °С. Перехідна зона складається зі щільного шару станніду $\text{CoSn}$ , що утворюється в результаті реактивної дифузії на межі залізо-олово та кристалів інтерметаліду $\text{CoSn}_2$ в матриці олова, які формуються в процесі кристалізації краплі.
700	465	
800	534	
900	219	При $T=936$ °С відбувається реакція утворення станніду $\text{CoSn}$ , при цьому кобальт вже може істотно розчинятись в олові (розчинність становить 23 ат.%). Будова та фазовий склад перехідної зони не відрізняється від такої в температурному інтервалі 600—800 °С.

При розтіканні олова по кобальту на периметрі змочування одночасно можуть відбуватись як процес розчинення твердого металу, так і хіміко-адсорбційна взаємодія, яка веде до утворення інтерметалідних сполук. При підвищенні тем-

ператури величина константи  $C$  змінюється ступінчасто. Рубіжні температури відповідних інтервалів в цілому корелюють з температурами реакцій фазових перетворень в бінарній системі.

**Олово-нікель**

$T, ^\circ\text{C}$	$C, \text{сек}^{-1}$	Характер фазових перетворень у системі [7] та будова перехідної зони на міжфазовій межі [8]
400	138	Перитектична реакція утворення інтерметаліду $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ відбувається при температурі 795 °С. Розчинність нікелю в олові з підвищенням температури збільшується від $\sim 1$ ат.% при 400 °С до $\sim 20$ ат.% при 800 °С. Перехідна зона складається зі щільного шару інтерметаліду $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , що формується на межі нікель-олово в результаті реактивної дифузії та кристалів станніду $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ в матриці олова, які утворились у процесі кристалізації краплі.
500	270	
600	281	
700	378	
800	488	
900	735	При температурах $>800$ °С при контакті нікелю з оловом крім процесу розчинення утворюватиметься стійкий станнід $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , який плавиться конгруентно при 1264 °С.
1000	947	Перехідна зона складається зі щільного шару двох інтерметалідів: $\text{Ni}_3\text{Sn}$ (контактує з нікелем) та $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ . У матриці олова в процесі кристалізації краплі формуються виділення кристалів $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ .

При розтіканні олова по нікелю на всьому температурному інтервалі, який досліджувався, на периметрі змочування відбуватимуться елементарні акти розчинення нікелю та хіміко-адсорбційної взаємодії, яка веде до утворення інтерметалідів.

Отже, аналіз експериментальних даних показує, що зміна величини константи розтікання  $C$  з підвищенням температури в системах з утворенням проміжних фаз не є монотонною. Зафік-

совано її суттєве збільшення (іноді зменшення) при температурах, близьких до температур фазових перетворень у відповідних бінарних системах.

**СИСТЕМИ МІДЬ — МЕТАЛ СІМЕЙСТВА ЗАЛІЗА**

Цікаво розглянути, як змінюється константа  $C$  в системах, в яких на периметрі змочування може відбуватись лише процес розчинення, а інтерметалідні сполуки не утворюються. Такі вла-

стивості притаманні системам мідь-метал сімейства заліза [5, 7, 10—11].

Експериментальні результати свідчать, що з підвищенням температури і, відповідно, зі збільшенням швидкості розчинення значення константи розтікання  $C$  зростають.

Температура, °C	Значення константи $C$ , сек <sup>-1</sup>	
	Cu - Fe	Cu - Ni
1100	145	78
1200	170	80
1300	189	87

Звертає на себе увагу той факт, що величини константи  $C$  і температурний коефіцієнт її зростання менші в системі мідь — нікель, для якої характерна повна розчинність компонентів у рідкому та твердому стані, порівняно з системою мідь-залізо з обмеженою розчинністю. Насичення міді металом твердої фази (залізом або нікелем) гальмує процес розчинення на контактній межі, при цьому спостерігається збільшення константи  $C$ . При температурі 1100 °C для краплі масою 0,03 г отримали такі експериментальні значення  $C$ :

Cu - Fe	Cu+3мас%Fe - Fe
145	228

  

Cu - Ni	Cu+3мас%Ni - Ni
78	94

Вплив процесу розчинення на міжфазовій поверхні на кінетичні характеристики розтікання можна виявити при дослідженні бінарних систем, у яких рідка і/або тверда компонента є взаємонасиченими. Так, було встановлено, що при розтіканні міді по поверхні заліза, насиченого міддю, константа  $C$  збільшується від 145 сек<sup>-1</sup> (Cu —

Fe) до 180 сек<sup>-1</sup> (Cu — Fe+8мас%Cu). В той же час її величина лише трохи зменшується в разі розтікання міді, насиченої залізом, по залізу, насиченому міддю. Так, у системі Cu — Fe+8мас%Cu величина  $C$  становить 180, а в системі Cu+3мас%Fe — Fe+8мас%Cu, відповідно, 170 сек<sup>-1</sup>. В останньому випадку процес розчинення між твердою і рідкою фазами практично відсутній. Отже, на прикладі системи мідь-залізо ми бачимо, що після насичення твердої фази легкоплавким компонентом насичення розплаву, що розтікається, металом тугоплавкої компоненти майже не впливає на кінетичні характеристики процесу. Тобто, при насиченні твердої поверхні компонентом рідкої фази, вплив процесу розчинення на кінетику розтікання суттєво зменшується.

#### СИСТЕМИ ОЛОВО — СТАННІДИ НІКЕЛЮ

Варто проаналізувати, як впливає на кінетичні характеристики розтікання утворення інтерметалідів. З цією метою було досліджено кінетику розтікання олова по станнідам Ni<sub>3</sub>Sn та Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, які утворюються в системі Ni — Sn [12].

Систему Sn — Ni<sub>3</sub>Sn можна розглядати як бінарну систему, в якій можуть утворюватись інтерметалід Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (плавиться конгруентно при 1264 °C) та фаза Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, яка формується в результаті перитектичної взаємодії при 795 °C [12]. Будова та фазовий склад перехідної зони на міжфазовій межі при розтіканні олова по нікелю та по станніду Ni<sub>3</sub>Sn дуже подібні [12].

В системі Sn — Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> утворюється лише один інтерметалід Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, а при температурах >800 °C в разі контакту олова зі станнідом Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> на міжфазовій межі можливе тільки взаємне розчинення цих компонентів.

Порівняння констант розтікання  $C$  в системах олово-нікель та олово-станнід нікелю дає наступне. Передусім, для всіх зазначених систем характерно збільшення величини константи з підвищенням температури, при цьому умовно можна виділити два температурні інтервали 400—800 °C та 900—1000 °C.

T, °C	400	500	600	700	800	900	1000
Sn - Ni	138	270	281	378	488	735	947
Sn - Ni <sub>3</sub> Sn	164	205	258	320	382	419	656
Sn - Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	134	159	221	276	438	516	758

В інтервалі 400—800 °С при розтіканні олова по поверхні як нікелю, так і станидів нікелю, на контактній межі будуть утворюватись інтерметалідні фази. Причому, чим більш багатий оловом станнід виступає в якості твердої поверхні, тим в цілому менше значення константи *C*. Ця тенденція зберігається і при температурах 900—1000 °С, але тільки в контактних парах Sn-Ni та Sn-Ni<sub>3</sub>Sn, в яких при вказаних температурах можуть утворюватись станніди, а саме — Ni<sub>3</sub>Sn та Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> при розтіканні олова по нікелю та сполука Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> — при розтіканні олова по інтерметаліду Ni<sub>3</sub>Sn.

Порівнюючи значення константи розтікання при температурах понад 800 °С в системах Sn — Ni<sub>3</sub>Sn та Sn — Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> бачимо, що для даних систем спостерігається збільшення константи *C* тоді, коли на периметрі змочування може відбуватися лише взаємне розчинення компонентів.

Отже, в межах однієї металевої бінарної системи зміна температури та хімічного складу

контактної пари призводить до зміни константи розтікання *C*. Це свідчить про те, що вже на початкових стадіях процесу, тобто в перші 10<sup>-3</sup> — 10<sup>-2</sup> сек процес розчинення та хімічна взаємодія між компонентами впливають на кінетичні характеристики розтікання.

### Висновки

Представлений аналіз експериментальних даних по розтіканню в металевих системах зі взаємною розчинністю компонентів (мідь — метал сімейства заліза) та в системах з утворенням інтерметалідних фаз (олово — метал сімейства заліза) свідчить про те, що навіть на початкових стадіях процесу, коли інерційна складова опору грає суттєву роль, процеси хімічної взаємодії впливають на кінетичні характеристики процесу.

Відтак, при розробці моделей для опису розтікання в системах з хімічною взаємодією компонентів обов'язково слід враховувати зміну міжфазних поверхневих енергій.

1. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И. Кинетические закономерности растекания олова по железу в условиях перетекания капли на верхнюю пластину // Адгезия расплавов и пайка материалов.— 1987.— Вып.18.— С. 28—33.

2. Кострова Л. И., Лесник Н. Д. Кинетика реакционного растекания в металлических системах с различным характером взаимодействия компонентов // Порошковая металлургия.— 1996.— № 7—8.— С. 26—36.

3. Kostrova L. I., Lesnik N. D. Chemical interaction at the initial stage of spreading // Interfacial Science in Ceramic Joining, NATO ASI Series.— Kluwer Academic Publishers.— 1998.— P. 69—79.

4. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И. Влияние температуры и массы расплава на кинетику растекания олова по кобальту // Адгезия расплавов и пайка материалов.— 1989.— № 6.— С. 40—46.

5. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И. Кинетика растекания в системах с полной и ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии // Адгезия расплавов и пайка материалов.— 1992.— Вып. 28.— С. 17—22.

6. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И. Влияние химического взаимодействия на кинетику растекания

олова по никелю и станидам никеля // Капиллярные и адгезионные свойства расплавов.— Киев: Наук. думка, 1987.— С. 3—9.

7. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.— М.: Металлургиздат, 1962.— Т. 1, 2.— 1488 с.

8. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И., Верховодов П. А. Контактное взаимодействие в системах олово-металл семейства железа // Укр. химич. журнал.— 1985.— 51, № 11.— С. 1132—1136.

9. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И. Изучение кинетики растекания олова по кобальту // Адгезия расплавов и пайка материалов.— 1983.— Вып. 11.— С. 33—36.

10. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И. Влияние взаимной растворимости контактирующих фаз на кинетику растекания в системе железо-медь // Адгезия расплавов и пайка материалов.— 1992.— Вып. 28.— С. 12—17.

11. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И. Кинетические закономерности растекания в бинарных системах олова и меди с железом // Адгезия расплавов и пайка материалов.— 1993.— Вып. 29.— С. 23—28.

12. Еременко В. Н., Лесник Н. Д., Кострова Л. И. Контактное взаимодействие при растекании олова по никелю и его станидам // Порошковая металлургия.— 1985.— № 3.— С. 31—34.

*Kostrova L. I.*

## THE KINETICS OF SPREADING IN THE METALLIC SYSTEMS WITH THE CHEMICAL INTERACTION BETWEEN COMPONENTS

The kinetics of spreading in the binary metallic systems with different interaction between components was studied. The effect of the intermediate phase formation as well as the mutual dissolution of melt and solid substrate at the interface on spreading has been examined. The obtained results showed that even at the initial stages of spreading under non-stationary hydrodynamics conditions the influence of chemical interaction at the wetting perimeter on spreading rate is essential.