



При эквипотенциальном соотношении концентраций сначала растет первая промежуточная фаза  $\beta$  от исходной толщины  $\Delta y_0$ , образованной до начала протекания реакции, до максимальной  $y_{\beta}^{\max}$  ( $4l/3$  для  $c_{\beta}^{Ni} = 0,25$ ), а затем вторая промежуточная фаза  $\delta$  до максимальной толщины, когда зарастает вся прослойка ( $4l$  для  $c_{\delta}^{Ni} = 0,5$ ) (рис. 3).

Для определения температурного профиля необходимо решить уравнение теплопроводности с учетом тепловыделения  $q(t, x)$  в результате неэнтальпических фазовых превращений, пересчитанного (с учетом теплоемкости) в скорость повышения температуры за счет этого тепловыделения (дополнительно к изменению температуры в результате дивергенции потока тепла):

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \begin{cases} 0, & x < vt \\ q(t, x), & x > vt \end{cases}$$

В квазистационарном приближении изменение температуры во времени определяется скоростью движения фронта реакции  $v$  в пространстве  $\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial x}$  (знак «минус» — проявление возрастания температурного профиля справа налево при движении фронта реакции слева направо). Тогда уравнение теплопроводности будет иметь вид

$$-v \frac{\partial T}{\partial x} - a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \begin{cases} 0, & \text{за фронтом} \\ q(t, x), & \text{во фронте} \end{cases}$$

Таким образом, для решения полученного уравнения теплопроводности необходимо знать скорость фронта  $v$  и тепловыделение  $q(t, x)$  на каждом малом интервале фронта  $dx$ . Поскольку во фронте последовательно растут две фазы, то область фронта будет состоять из двух частей с различными термодинамическими стимулами, коэффициентами диффузии, теплопроводности и т. д.

Запишем уравнение баланса вещества для движущихся межфазных границ (рис. 3)  $y_{\alpha\beta}$  (компонент А/промежуточная фаза  $\beta$ ),  $y_{\beta\zeta}$  (промежуточная фаза  $\beta$ /компонент В),  $y_{\beta\delta}$  ( $\beta$ -фаза/конечная фаза  $\delta$ ),  $y_{\delta\zeta}$  (конечная фаза  $\delta$ /компонент В), используя приближение квазистационарности (2). При этом каждое уравнение баланса на движущейся межфазной границе имеет простую структуру — произведение скачка концентраций по обе стороны границы на скорость движения границы равно скачку диффузионных потоков по обе стороны границы. Растворимостью никеля в алюминии и алюминия в никеле и соответствующими потоками растворения (в сравнении с потоками через растущие фазовые прослойки) будем пренебрегать. Кроме того, когда растущая фаза исчерпывает один из компонентов и сама становится крайней (пищей для следующей растущей фазы), концентрация внутри нее быстро выравнивается, и поток через нее становится практически нулевым. Поэтому разность потоков во всех

уравнениях баланса сводится к одному потоку через прослойку растущей фазы:

$$(c_{\beta} - 0) \frac{dy_{\alpha\beta}}{dt} = - \frac{D_{\beta} \Delta c_{\beta}}{y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta}}; \quad (1 - c_{\beta}) \frac{dy_{\beta\zeta}}{dt} = + \frac{D_{\beta} \Delta c_{\beta}}{y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta}},$$

$$(c_{\delta} - c_{\beta}) \frac{dy_{\beta\delta}}{dt} = - \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}}; \quad (1 - c_{\delta}) \frac{dy_{\delta\zeta}}{dt} = + \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}},$$

где  $\Delta c_{\beta}$  — концентрационный интервал гомогенности  $\beta$ -фазы;  $\Delta c_{\delta}$  — концентрационный интервал гомогенности  $\delta$ -фазы.

После несложных математических преобразований два верхних уравнения дают скорость утолщения  $\beta$ -фазы:

$$\frac{d\Delta y_{\beta}(t, x)}{dt} = \frac{1}{c_{\beta}(1 - c_{\beta})} \frac{D_{\beta}^W}{\Delta y_{\beta}(t, x)}, \quad (3, a)$$

а два нижних уравнения дают скорость утолщения  $\delta$ -фазы:

$$\frac{d\Delta y_{\delta}(t, x)}{dt} = \frac{1 - c_{\beta}}{(c_{\delta} - c_{\beta})(1 - c_{\delta})} \frac{D_{\delta}^W}{\Delta y_{\delta}(t, x)}, \quad (3, б)$$

где

$$\Delta y_{\beta}(t, x) = y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta},$$

$$\Delta y_{\delta}(t, x) = y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}.$$

При решении уравнений (3) исходили из того, что для фазовых превращений первого рода рост любой фазы начинается не с нуля, а с некоторого минимального критического размера (в условиях твердофазных реакций критический размер определяется в нанометрах), поэтому для исключения деления на нуль в формулах (3) начальному значению толщины прослойки новой фазы присваивалось значение 1 нм.

Диффузионная проницаемость  $\delta$ -фазы  $D_{\delta}^W = D_{\delta} \Delta c_{\delta}$  определяется произведением среднего коэффициента взаимной диффузии в фазе и ширины интервала гомогенности фазы. Формально это может привести к противоречию, если промежуточная фаза имеет очень резкую зависимость потенциала Гиббса от концентрации. В этом случае ее вторая производная в точке стехиометрии стремится к бесконечности, а значит, стремится к бесконечности и коэффициент взаимной диффузии, который, согласно Даркену, содержит термодинамический множитель, пропорциональный этой второй производной. Для такой фазы область гомогенности превращается в нуль (стягивается в точку стехиометрии). В итоге произведение бесконечности на нуль приводит к неопределенности. Если произведение  $D_{\delta} \Delta c_{\delta}$  представить интегралом по области гомогенности от коэффициента взаимной диффузии, то ис-

пользуя теорему о среднем, можно выразить интеграл от второй производной через разность первых производных, которая по правилу общих касательных оказывается пропорциональной стимулу образования фазы. Можно представить диффузионную проницаемость как произведение комбинации парциальных коэффициентов диффузии  $D_{\delta}^*$  и термодинамического стимула преобразования  $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T)$ , деленного на  $k_B T$  [20]. Учитывая, что диффузия меченых атомов подчиняется закону Аррениуса, энергия активации которой определяется самыми подвижными атомами, получаем следующую температурную зависимость диффузионной проницаемости фазы:

$$D_{\delta}^W(T(t,x)) = D_{0\delta}^* \exp\left(-\frac{Q_{\delta}}{k_B T(t,x)}\right) \frac{-\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T(t,x))}{k_B T(t,x)}, \quad (4)$$

где  $D_{0\delta}^*$ ,  $Q_{\delta}$  — соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации;  $k_B$  — постоянная Больцмана.

После перехода к переменной  $\tilde{x} = x - vt$  фронт разбивается на области:

$$\begin{aligned} \tilde{x} < 0 & \text{ за фронтом,} \\ \tilde{x} = 0 & \text{ при } \Delta y_{\delta}(t, 0) = 2l, \\ 0 < \tilde{x} < x_{\beta} & - \text{ рост фазы } \delta, \\ \tilde{x} = x_{\beta} & \text{ при } \Delta y_{\beta}(t, x_{\beta}) = y_{\beta}^{\max}, \\ x_{\beta} < \tilde{x} & - \text{ рост фазы } \beta, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $x_{\beta}$  соответствует точке профиля, когда исчерпывается чистый компонент А (исчезновение фазы  $\alpha$  и прекращение роста фазы  $\beta$ ).

Уравнения (3) с учетом образовавшейся еще до прохождения фронта СВС прослойки  $\Delta y_0$  и коэффициентом диффузии при исходной (до реакции) температуре  $D_0^W$  будут иметь следующие решения:

$$\Delta y_{\beta}^2(\tilde{x}) = y_{\beta}^2 + \frac{2}{c_{\beta}(1-c_{\beta})v} \int_{\tilde{x}}^{+\infty} [D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W] d\xi, \quad x_{\beta} < \tilde{x}, \quad (6, a)$$

$$\Delta y_{\delta}^2(\tilde{x}) = \frac{2(1-c_{\beta})}{(c_{\delta}-c_{\beta})(1-c_{\delta})} \frac{1}{v} \int_{\tilde{x}}^{x_{\beta}} D_{\delta}^W(T(\xi)) d\xi, \quad 0 < \tilde{x} < x_{\beta}, \quad (6, б)$$

(что можно проверить прямой подстановкой в уравнения (3) с учетом замены интервала времени на отношение пространственного интервала к скорости волны).

Уравнение для роста каждой из фаз содержит скорость фронта горения. Соответственно эту скорость можно определить двумя уравнениями:

$$v = \frac{1}{(y_{\beta}^{\max})^2 - y_{\beta}^2} \frac{2}{c_{\beta}(1-c_{\beta})} \int_{\tilde{x}}^{+\infty} [D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W] d\xi, \quad (7, a)$$

$$v = \frac{1}{4l^2} \frac{2(1-c_{\beta})}{(c_{\delta}-c_{\beta})} \int_0^{x_{\beta}} D_{\delta}^W(T(\xi)) d\xi. \quad (7, б)$$

Поскольку рассматривается стационарный процесс, хоть и двухстадийный, но с единой скоростью распространения реакции (просто фронт состоит из двух частей), то уравнения (7, а) и (7, б) должны быть совместны. Приравняв правые части (7, а) и (7, б), с помощью итерационной процедуры можно найти  $x_{\beta}$ .

Далее, используя одно из выражений (7), скорости, найдем профиль ширины фаз как функции от времени и координаты:

$$\Delta y_{\beta}(\tilde{x}) = \left( \frac{\int_{\tilde{x}}^{+\infty} [D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W] d\xi}{\int_{\tilde{x}}^{+\infty} [D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W] d\xi} \right)^{\frac{1}{2}} \Delta y_{\beta}^2 + ((y_{\beta}^{\max})^2 - \Delta y_{\beta}^2) \quad , x_{\beta} < \tilde{x}, \quad (8)$$

$$\Delta y_{\delta}(\tilde{x}) = \left( \frac{\int_0^{x_{\beta}} D_{\delta}^W(T(\xi)) d\xi}{\int_0^{x_{\beta}} D_{\delta}^W(T(\xi)) d\xi} \right)^{\frac{1}{2}} 4l^2 - \frac{\tilde{x}}{x_{\beta}} \quad , 0 < \tilde{x} < x_{\beta}. \quad (8)$$

Для решения уравнения теплопроводности разделим тепловыделение в результате экзотермических реакций образования фаз для каждой из частей фронта. Для этого рассмотрим тонкое сечение  $dx$ , перпендикулярное к направлению распространения фронта. За время  $dt$  пройдет образование фаз прослойке  $d\Delta y(x)$ , содержащей  $d\Delta y(x)dxW/\Omega$  атомов. Выделившееся тепло  $-\Delta g d\Delta y(x)dxW/\Omega$  пойдет на нагрев прослойки по всей толщине. Таким образом, скорость изменения температуры сечения  $dx$  составит для  $\beta$ -фазы

$$q_{\beta(\alpha,\zeta)}(x) = \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)} d\Delta y_{\beta}(x)}{2lc_{\beta}\rho\Omega dt}, \quad x_{\beta} < \tilde{x}, \quad (9)$$

для  $\delta$ -фазы

$$q_{\delta(\beta,\zeta)}(x) = \frac{-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} d\Delta y_{\delta}(x)}{2lc_{\beta}\rho\Omega dt}, \quad 0 < \tilde{x} < x_{\beta}. \quad (9)$$

Отметим, что удельная теплоемкость  $c_p$ , плотность  $\rho$  и атомный объем  $W$  в выражениях (9, а) и (9, б) должны быть различны для разных фаз, но для уменьшения количества расчетных параметров воспользуемся приближением Дюлонга-Пти:  $c_p\rho\Omega = 3k_B$ .

Уравнение теплопроводности для отдельных частей, определяемых выражением (5), решалось стандартными численными методами с учетом условия непрерывного сшивания в точке  $x_{\beta}$ , а так же обрезанием бесконечности в верхнем пределе интервалов с запасом не менее 25 % ширины фронта определенной при выходе температуры на значе-

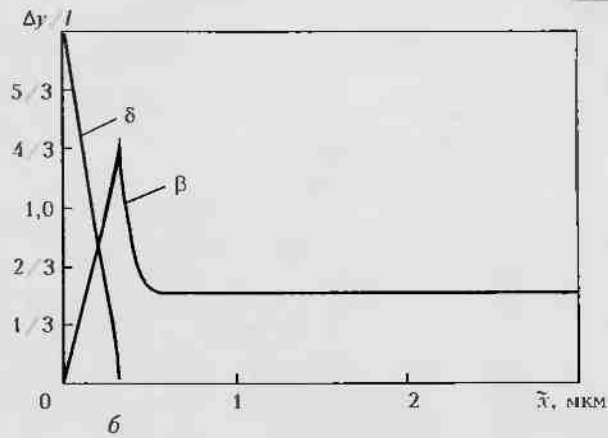
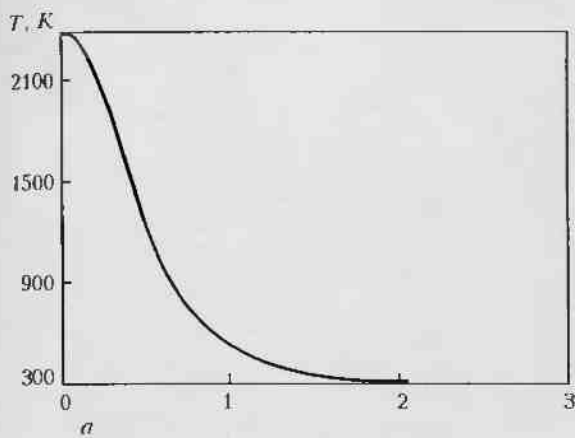


Рис. 4. Профиль температурного фронта  $T(x)$  и соответствующего ему профиля толщины реакционной зоны  $\Delta y$  (фазовый профиль) при последовательном росте  $\beta$  и  $\delta$  фаз (6);  $\Delta y_0 = 1,6 \text{ мкм}$ ,  $l = 3,125 \text{ нм}$

$T_0 + 1K$  ( $T_0$  — исходная температура фольги). В результате имеем профиль температуры во фронте реакции при последовательном росте двух промежуточных фаз:

$$T(\bar{x}) = \begin{cases} T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{\infty} q_{\delta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) d\xi, & \bar{x} \leq 0 \\ T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{\bar{x}} q_{\delta(\beta, \xi)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{2}(\xi - \bar{x})\right) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{\bar{x}}^{x_\beta} q_{\delta(\beta, \xi)}(T(\xi)) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{x_\beta}^{\infty} q_{\beta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) d\xi, & 0 < \bar{x} < x_\beta \\ T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{\bar{x}} q_{\beta(\beta, \xi)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{2}(\xi - \bar{x})\right) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{\bar{x}}^{x_\beta} q_{\beta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{2}(\xi - \bar{x})\right) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{x_\beta}^{\infty} q_{\beta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) d\xi, & x_\beta < \bar{x} \end{cases} \quad (10)$$

Для оценки целесообразности учета последовательного роста фаз в процессе СВС сравним характеристики фронта горения (скорость распространения и максимальную температуру во фронте) при образовании одной и двух последовательных фаз. Для этого используем термодинамические стимулы для системы Ni/Al (рис. 1): при непосредственном образовании одной промежуточной фазы  $\delta$  из фаз  $\alpha$  и  $\zeta$  —  $\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)} = -9,765 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом; при последовательном формировании сначала  $\beta$ -фазы ( $c_{\beta}^{\text{Ni}} = 0,25$ ) из фазы  $\alpha$  и  $\zeta$ , а затем  $\delta$ -фазы ( $c_{\delta}^{\text{Ni}} = 0,5$ ) из  $\beta$  и оставшейся  $\zeta$ -фазы —  $\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)} = -4,743 \cdot 10^{-20}$  и  $\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)} = -6,603 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом. Диффузионные параметры следующие:  $D_{\beta\alpha}^* = D_{\delta\beta}^* = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q_{\delta} = 2,7 \cdot 10^{-19}$  и  $Q_{\beta} = 2,025 \cdot 10^{-19}$  Дж.

Для анализа результатов используем введенный в работе [6] «коэффициент эффективности прослойки»  $f = (2l - \Delta y_0) / (2l)$ , определяющий долю

прослойки, которая не прореагировала в процессе изготовления мультислойной фольги и в которой возможно фазообразование в процессе СВС. Параметр  $f$  показывает эффективность протекания реакции СВС — при  $f \approx 1$  температура фронта достигает максимального значения  $T_f = T_{\text{max}}$ . Теоретически введенный параметр может принимать значения от нуля (фазообразование прошло по всей толщине прослойки) до единицы (многослойная пленка состоит из чистых компонентов без промежуточных фаз). В компьютерных расчетах его значение находится в интервале  $0,5 \leq f < 1$ .

Как и в работе [6], величина  $l$  (четверть периода мультислоя) варьировалась от  $\Delta y_0$  (при этом  $f = 0,5$ , т. е. до начала СВС уже прореагировала половина прослойки) до 200 нм (максимальные значения при напылении), а толщина прослойки  $\Delta y_0$ , которая прореагировала до прохождения фронта горения, изменялась от 0,1 нм ( $f \approx 1$ , меньше межплоскостного расстояния, т. е. паразитный слой отсутствует) до 100 нм ( $f = 0,5$ , половина максимальной толщины прослойки при напылении). Толщина  $\Delta y_0$  принимала значения 0,1; 0,4; 1,6; 6,4; 25,6 нм.

В ходе итерационной процедуры отмечено качественное изменение температурного профиля  $T(\bar{x})$  и профиля растущих фаз  $\Delta y(x)$  — в точке сшивания фаз  $x_\beta$  заметный при первых итерациях перегиб постепенно сглаживался в результате перераспределения тепла между низко- и высокотемпературной фазами. После выхода скорости на асимптотическое значение и достижения необходимой точности ( $1 \cdot 10^{-5}$  м/с) итерационная схема останавливалась. При этом контролировался температурный профиль — шаг интегрирования в выражении (10) подбирался таким образом, чтобы конечный температурный фронт реакции максимально использовал все точки сетки интегрирования, но успевал на правой границе выйти на  $T_0$  с заданной точностью.

На рис. 4 изображены характерные профили температуры и ширины образуемых фаз. Причем, чем эффективнее фольга, тем меньше расхождение ширины обеих профилей, чем эффективнее разогрев, тем быстрее начинает расти фаза и меньшее количество теплоты успевает опередить фазовый фронт. В пользу этого объяснения приведем тот

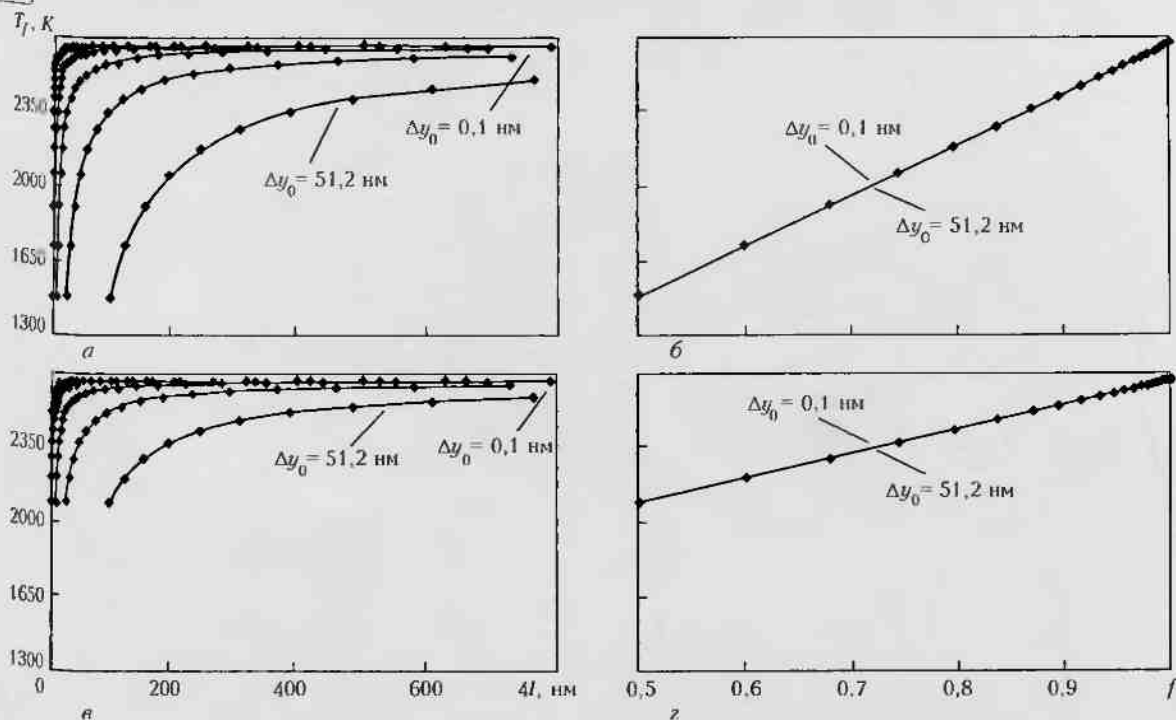


Рис. 5. Зависимости максимальной температуры во фронте  $T_f$  от периода мультислоя  $4l$  (а, в) и коэффициента эффективности прослойки  $f$  (б, г) при различных значениях ширины начальной фазы  $\Delta y_0$  в результате одно- (а, б) и двухстадийной (в, г) реакций

факт, что для низкотемпературной одностадийной реакции (для начала реакции необходимо незначительное поднятие температуры) отличие ширины температурного и фазового профилей (рис. 4) составляет менее 10 %, тогда как для высокотемпературной фазы до 25 % (при  $f \rightarrow 1$ ). Отметим, что в нашем случае ширина фазового профиля не может превышать ширину температурного профиля, поскольку образование обеих фаз является экзотермическим.

После выполнения итерационной процедуры в указанных диапазонах значений начальной прослойки  $\Delta y_0$  и периода мультислоя  $4l$  получены зависимости максимальной температуры во фронте  $T_f$  по формуле (10) при  $\bar{x} = 0$  (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что при стремлении коэффициента эффективности к единице температура выходит на одно и то же асимптотическое значение  $T_{\max}$ , определяемое термодинамическим стимулом (напомним, что термодинамические стимулы для двухстадийной реакции подобраны таким образом, чтобы получить тот же тепловой выход, что и в одностадийной реакции с образованием  $\delta$ -фазы). Но чем ниже эффективность фольги, тем существеннее отличие максимальной температуры от температуры при одностадийной реакции во фронте реакции. Физическая причина этого очевидна — если исходная прослойка до поджога является фазой  $\beta$ , то у нее есть еще запас реактивности (и тепловыделения) при превращении в фазу  $\delta$ . У прослойки  $\delta$ -фазы такого запаса реактивности нет. Поэтому при нулевой исходной прослойке двухстадийная реакция дает ту же финальную температуру, что и одностадийная, а в остальных случаях двухстадийная реакция с исходной прослойкой фазы  $\beta$  дает более высокую финальную температуру, чем од-

ностадийная реакция с такой же исходной прослойкой фазы  $\delta$ .

Коэффициенты линейной аппроксимации температуры фронта от коэффициента эффективности  $T_f(f)$  (рис. 6) показывают, что характеристики двухстадийной реакции определяются характеристиками одностадийных реакций. Выполним простые теоретические оценки. Температура фронта одностадийной реакции с образованием  $\beta$ -фазы толщиной  $4l/3$  следующая:

$$T_f^\beta(f) = T_0 + \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha, \Delta)}(f - 1/3)}{3k_B}; \quad (11)$$

Температура фронта одностадийной реакции с образованием  $\delta$ -фазы толщиной  $2l$  —

$$T_f^\delta(f) = T_0 + \frac{-\Delta g_{\delta(\alpha, \Delta)} f}{3k_B}. \quad (12)$$

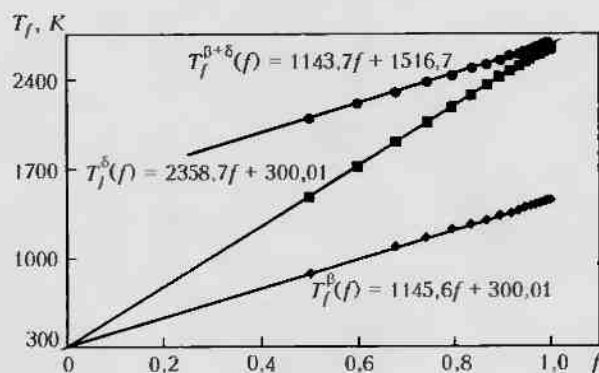


Рис. 6. Линейная аппроксимация температурных зависимостей одностадийного образования  $\beta$ -фазы  $T_f^\beta(f)$  (●),  $\delta$ -фазы  $T_f^\delta(f)$  (■) и последовательного образования  $\beta$  и  $\delta$  фаз  $T_f^{\beta+\delta}(f)$  (●)