

Рис. 7. Зависимости ширины фронта  $L$  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

Температуру фронта двухстадийной реакции можно рассматривать как поэтапное повышение температуры до  $T_f^\beta$  при росте  $\beta$ -фазы согласно выражению (10), а затем от новой «начальной» температуры  $T_f^\beta$  с учетом стимула образования  $\delta$ -фазы из фазы  $\beta$  и чистого компонента В, которые находятся в стехиометрическом соотношении ( $f = 1$ ):

$$T_f^{\beta+\delta}(f) = T_f^\beta + \frac{-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} = \quad (13)$$

$$= T_0 + \left( \frac{1}{3} \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} + \frac{-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} \right) + \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)} f}{3k_B};$$

$$T_f^{\beta+\delta}(f) = 1513 + 1146 f.$$

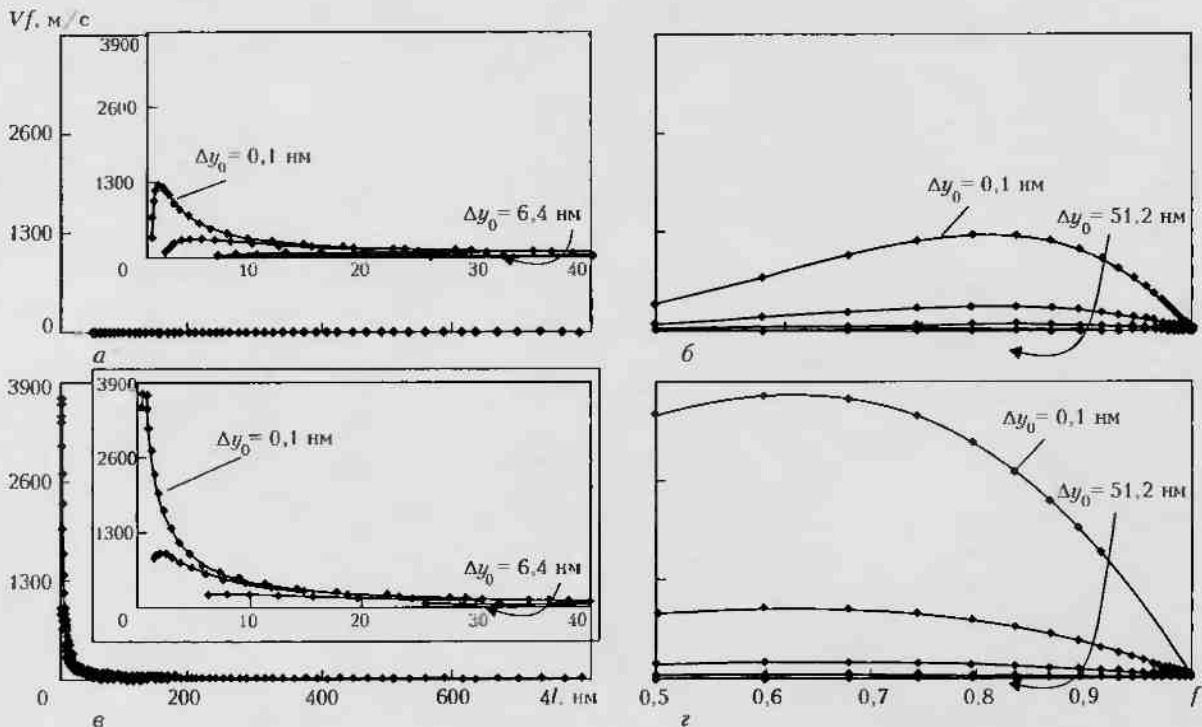


Рис. 8. Зависимости скорости фронта  $v$  от периода мультислоя  $4l$  (а, в) и коэффициента эффективности прослойки (б, г) при различных значениях ширины начальной фазы в результате одно- (а, б) и двухстадийной (в, г) реакций

Таким образом, зависимость температуры фронта двухстадийной реакции от коэффициента эффективности определяется первой стадией с градиентом, равным термодинамическому стимулу образования первой фазы. Рост второй фазы ведет к абсолютному повышению температуры в соответствии с термодинамическим стимулом роста второй фазы с поправкой на то, что первая фаза занимает лишь 2/3 периода мультислоя. По этой причине и экстраполяцию  $T_f^{\beta+\delta}(f)$  в случае двухстадийного фазообразования можно выполнять только при  $f > 1/3$  (рис. 6), поскольку в модели используется предположение, что паразитная прослойка  $\Delta y_0$  имеет состав  $\beta$ -фазы и соответственно не может превышать  $4l/3$ .

Вторым параметром, характеризующим протекание реакции, является ширина температурного фронта  $L$ . При условии обрезания правого хвоста профиля  $L$ , рассчитанного по формуле (10), были получены немонотонные зависимости ширины температурного фронта от периода мультислоя (рис. 7).

На рис. 8 представлены зависимости скорости распространения фронта реакции. Независимо от количества стадий реакции горения для фольг с одинаковым коэффициентом эффективности  $f$  проявляется автомодельный характер зависимости скорости от толщины начальной прослойки  $\Delta y_0$ :  $v(f)\Delta y_0(f) = \text{const}$ .

Немонотонный характер зависимостей для двухстадийного процесса сохраняется, но максимум при двухстадийном процессе достигается при меньшей эффективности фольги —  $f = 0,63$ , по сравнению с одностадийной реакцией ( $f = 0,825$ ). Поэтому для корректного сравнения скорости в одно- и двухстадийном процессах был использован параметр  $\varphi = l(v)/l(v_{\max})$ , определяемый отношением периода мультислоя, которому соответствует скорость  $v$ , к периоду мультислоя, при котором достигается максимальная скорость  $v_{\max}$ . Отношение скоростей  $v^\delta(\varphi)/v^{\beta+\delta}(\varphi)$  одностадийного роста  $\delta$ -фазы к двухстадийному росту  $\beta+\delta$  при фиксированном  $\varphi$  и сохранении автомодельности при постоянном коэффициенте эффективности равно 0,339 для максимумов скоростей ( $\varphi = 1$ ) и выходит на асимптотическое значение 0,352 при больших  $\varphi$  (больших  $f$ ), а отношение  $v^\beta(\varphi)/v^{\beta+\delta}$  скоростей одностадийного роста  $\beta$ -фазы к двухстадийному  $\beta+\delta$  при фиксированном  $\varphi$  равно 0,082 для максимумов скоростей ( $\varphi = 1$ ) и выходит на асимптотическое значение 0,073 при больших  $\varphi$  (рис. 9).

Если сравнить скорость распространения фронта двухстадийной реакции со скоростью фронта одностадийной с такой же стехиометрией, то можно сделать вывод о том, что переход от одностадийной реакции к двухстадийной способствует почти трехкратному возрастанию скорости.

Чтобы проверить, насколько универсальным является полученное соотношение скоростей при одно- и двухстадийной реакциях СВС, мы выполнили расчеты еще для восьми наборов параметров, из-

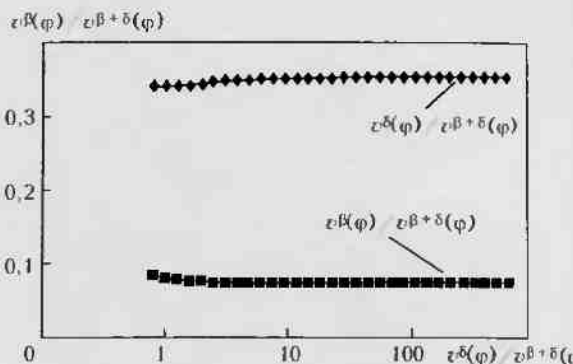


Рис. 9. Отношение скоростей одностадийных режимов (с использованием реагентов) к скорости двухстадийного режима СВС с последовательным образованием каждой из фаз (соотношение определено при одинаковом отношении  $\varphi = K(v)/K(v_{\max})$ , периоду мультислоя, которому соответствует скорость  $v$ , к периоду мультислоя, при котором достигается максимальная скорость  $v_{\max}$

меняя для  $\delta$ -фазы энергию активации диффузии и термодинамический стимул образования  $\Delta g_{\delta\beta}$  на  $\pm 10\%$ . При этом соотношение  $v^\beta(\varphi)/v^{\beta+\delta}(\varphi)$  составляло 0,316...0,403 (низкие значения отмечены при большем  $Q_\delta$  и меньшем  $\Delta g_{\delta\beta, \zeta}$ ).

Очевидно, что сложная температурная зависимость диффузионных параметров при неизотермическом процессе СВС не позволяет предложить простое аналитическое объяснение полученного соотношения. Однако в изотермических условиях при использованных параметрах модели действительно двухстадийная реакция проходит приблизительно в три раза быстрее, чем одностадийная:

$$\frac{\tau_\beta^{\beta+\delta} + \tau_\delta^{\beta+\delta}}{\tau_\delta} = \frac{2D_\delta^W}{3D_\beta^W} + \frac{1D_\delta^W}{3D_\delta^W} \approx \frac{1}{3} \cdot \frac{D_\delta^W}{D_\beta^W} \ll 1. \quad (14)$$

Вывод формулы (14) основан на общепринятых уравнениях диффузионно-контролируемого роста одной фазы и одновременного роста двух фаз в диффузионной зоне при условии постоянства температуры и коэффициентов диффузии [15, 8].

Мы попытались, как и для одностадийной реакции в работе [6], разработать полуаналитическую модель скорости двухстадийной реакции. Применяя те же приближения, что и в статье [6], мы получили следующую формулу для зависимости скорости фронта от термодинамических стимулов реакций, энергий активации диффузии в фазах, от периода мультислоя и от толщины начальной фазовой прослойки, образованной до поджига СВС:

$$v = \sqrt{a^2 / \sqrt{F_1 + F_2}}, \quad (15)$$

$$\text{где } F_1 = \exp\left(\frac{Q_\beta}{k_B T_\beta}\right) \frac{Q_\beta(T_\beta - T_0)c_\beta(1 - c_\beta)(16/9)l^2 - \Delta y_0^2}{T_0 \cdot 2D_{\beta\beta}(\beta - \Delta g_{\beta\alpha, \zeta})}$$

$$F_2 = \exp\left(\frac{Q_\delta}{k_B T_f}\right) \frac{Q_\delta(T_f - T_\beta)(c_\delta - c_\beta)(1 - c_\delta)Al^2}{(1 - c_\beta)2D_{\delta\delta}(\delta - \Delta g_{\delta\beta, \zeta})}$$

Для использования полученной формулы необходимо иметь оценку максимальной (финальной)



температуры  $T_f$  и промежуточной температуры  $T_B$  в точке переключения режимов  $x_B$  (когда чистое вещество А исчезает и первая фаза прекращает рост, уступая место второй). В простейшем приближении можно использовать формулы (11) и (13) соответственно для  $T_B$  и  $T_f$ .

Оценка выражения (13) для  $T_f$  идеально совпадает с результатами самосогласованной итерационной численной схемы, но оценка формулы (11) для  $T_B$  дает заниженные (в 2-3 раза) значения, что в свою очередь искажает значения скорости фронта. Причиной такого расхождения является, скорее всего, пренебрежение в соотношении (12) теплопередачей между полосами роста первой и второй фазы.

## Выводы

1. Использован феноменологический подход для описания стационарного режима двухстадийного процесса СВС, контролируемого реакционной диффузией.

2. Анализ предложенных моделей подтверждает, что количество фаз и их последовательность влияют на режим протекания высокотемпературного синтеза в многослойных структурах.

3. В результате описания двухстадийного экзотермического фазообразования при выбранных в работе параметрах можно сделать следующие конкретные выводы: зависимость температуры фронта двухстадийной реакции от коэффициента эффективности  $T_f(\lambda)$  определяется первой стадией с наклоном, равным термодинамическому стимулу образования первой фазы; рост второй фазы ведет к абсолютному повышению температуры в соответствии с термодинамическим стимулом роста второй фазы и поправкой на то, что первая фаза занимает лишь часть периода мультислоя; переход от одностадийной реакции, которая соответствует высокотемпературной фазе двухстадийной процесса, к двухстадийной реакции ведет к почти троекратному возрастанию скорости.

4. По индукции можно описать последовательное образование нескольких фаз: появление каждой новой фазы будет приводить к новой переменной, которая установит положение во фронте новой фазы и дополнительной области в системе (5). При этом главной проблемой остается определение порядка возникновения фаз, который к тому же может отличаться от зафиксированного при изотермическом отжиге.

*Работа поддержана Министерством образования и науки Украины, Государственным фондом фундаментальных исследований Украины, а также целевой комплексной программой фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий».*

1. Ustinov A. I., Falchenko Yu. V., Ishchenko A. Ya. Diffusion welding of gamma-TiAl alloys through nano-layered foil of Ti-Al system // *Intermetallics*. — 2008. — Vol. 16. — P. 1043-1045.
2. Rogachev A. S. Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms // *Russian Chemical Reviews*. — 2008. — Vol. 77. — P. 21-37.
3. Characterization of self-propagating formation reactions in Ni/Zr multilayered foils using reaction heats, velocities, and temperature-time profiles // S. C. Barron, R. Knepper, N. Walker, T. P. Weihs // *J. of applied physics*. — 2011. — Vol. 109. — P. 013519.
4. On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms // J.-C. Gachon, A. S. Rogachev, H. E. Grigoryan et al. // *Acta Mater.* — 2005. — Vol. 53. — P. 1225-1231.
5. Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils // C. Trenkle Jonathan, J. Koerner Lucas, W. Tate Mark et al. // *Applied physics letters*. — 2008. — Vol. 93. — P. 081903.
6. Запорожец Т. В., Гусак А. М., Устинов А. И. Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах (феноменологическая модель). 1. Одностадийная реакция // *Современ. электрометаллургия*. — 2010. — Т. 1. — С. 40-46.
7. Tu K. N., Mayer J. W. Silicide Formation // *Thin Films - Inter-diffusion and Reactions (Chapter 10)*. — New York: John Wiley & Sons, 1978. — P. 359.
8. Diffusion-controlled Solid State Reactions in alloys, Thin-Films, and Nanosystems // A. M. Gusak, S. V. Kornienko, Y. A. Lyashenko et al. — Berlin: WILEY-VCH, 2010. — 476 p.
9. Janssen M. P., Riek G. D. Reaction Diffusion and Kirkendall-Effect in the Nickel-Aluminum System // *Trans. Met. Soc. AIME*. — 1967. — Vol. 239. — P. 1372-1385.
10. Лариков Л. Н., Гейченко В. В., Фальченко В. М. Диффузия в упорядоченных сплавах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 214 с.
11. Colgan E. G. A review of thin-film aluminide formation // *Mater. Sci. Rep.* — 1990. — 5, № 1. — P. 1-44.
12. Ma E., Nicolet M. A., Nathan M. NiAl<sub>3</sub> formation in Al/Ni thin-film bilayers with and without contamination // *J. Appl. Phys.* — 1989. — Vol. 65. — P. 2703-2712.
13. Michaelson C., Barmak K., Weihs T. P. Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1997. — 30, № 23. — P. 3167-3186.
14. Ковалев О. Б., Неронов В. А. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2004. — 40, № 2. — С. 52-60.
15. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Узасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. — М.: Наука, 1981. — 360 с.
16. D'Heurle F. M. Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides // *J. Mater. Res.* — 1988. — 3, № 1. — P. 167-195.
17. Запорожец Т. В., Полосухина С. А. Компьютерная модель для мезоскопичного опису фазоутворення у багатослоєвих наноплівках // *Вісник Черкас. ун-ту*. — 2009. — Т. 171. — С. 28-39.
18. Gusak A. M., Yarmolenko M. V. A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples // *J. of Applied Physics*. — 1993. — 73, № 10. — P. 4881-4884.
19. Nucleation and Growth in Nanosystems: Some New Concepts // A. M. Gusak, A. O. Bogatyrev, A. O. Kovalchuk et al. // *Uspekhi Fiziki Metallov*. — 2004. — Vol. 5. — P. 433-502.
20. Gusak A. M., Tu K. N. Interaction between the Kirkendall effect and the inverse Kirkendall effect in nanoscale particles // *Acta Mat.* — 2009. — 57, № 11. — P. 3367-3373.

Черкас. нац. ун-т ім. Б. Хмельницького

Ін-ст електросварки ім. Е. О. Патона НАН України, Київ

Поступила 21.06.2012