

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

# МОДЕЛІ ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ – НОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

А. Гусак  
Т. Запорожець  
Ю. Ляшенко  
В. Пасічна  
М. Пасічний  
Н. Сторожук

Під ред. А. Гусака

Черкаси – 2021

УДК 538.9  
ББК 22.37  
С 82

**Рецензенти:**

*Волошко Світлана Михайлівна* – доктор фізико-математичних наук,  
професор НТУУ КПІ імені Ігоря Сікорського  
*Радченко Тарас Михайлович* – доктор фізико-математичних наук,  
зав. відділом теорії металічного стану Інституту металофізики  
імені Г.В. Курдюмова НАНУ

**Гусак А. М., Запорожець Т. В., Ляшенко Ю. О., Пасічна В. М.,  
Пасічний М. О., Сторожук Н. В.**

Моделі твердофазних реакцій – нові результати.

Монографія. – Видавець СГ НТМ «Новий курс», вул. Манізера, 3, м. Харків,  
61002, Україна, 2021. – 392 с.

ISBN 978-617-7886-17-3

Монографія написана групою фізиків, які вивчають і моделюють хімічні реакції в контактних зонах твердих і рідких матеріалів в рамках концепції фазових перетворень у полях різких градієнтів концентрацій.

В монографію ввійшли в основному нові результати, отримані і опубліковані авторами в кооперації зі співавторами США, Тайваню, Франції, Німеччини, Польщі, Швейцарії протягом останніх років.

Монографія призначена для фахівців у галузі фізики і хімії матеріалів, аспірантів, магістрантів.

УДК 538.9  
ББК 22.37  
С 82

Рекомендовано до друку вченою радою  
Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького  
(протокол № 2 від 05.11.2020 року)

ISBN 978-617-7886-17-3

© А. М. Гусак, Т. В. Запорожець, Ю. О. Ляшенко, В. М. Пасічна,  
М. О. Пасічний, Н. В. Сторожук, 2021

## ПЕРЕДМОВА РЕДАКТОРА

Світова лінія першого автора і редактора цієї книги перетнулася із фізикою 50 років тому, коли 16-річний золото-медальний слухняний хлопчик із трохи сонного абрикосового міста Черкаси приїхав у «столицю нашої Родины» Москву поступати на фізичний факультет найкращого (принаймні за офіційною версією) університету країни, якої більше немає. Фізику він тоді любив як романтик, хоча вона не дуже відповідала йому взаємністю (математика йшла легше і здавалась більш поступливою). З тих пір змінилося майже все – люди, будинки, ціни на газ і нафту, засоби зв'язку, клімат, ідеологія, ставлення до науки, державний устрій, карта світу. Автор разом із більшістю теж змінював свою картину світу та критерії хорошого і поганого. Лише захоплення фізикою і досі лишається незмінним, хоча вже не таким романтичним. За цей час автор почав щось розуміти у своїй улюбленій науці – але, на жаль, лише трохи. Природа продовжує дражнити, як і 50 років тому: тільки думаєш – «ось воно! – знайшов пояснення, створив красиву модель явища», аж наступного дня колеги-експериментатори приносять тобі нові дані, які в цю модель ну зовсім не вписуються.

Приблизно 40 років тому, після непростих пошуків і прикрих невдач, автор знайшов ту область фізики, у якій він може не лише вивчати чужі наукові результати, але щось нове відкривати і сам. Ця область є граничною (як нерідко буває) між фізикою і хімією – це кінетика твердофазних реакцій, тобто процесів, які відбуваються при контакті двох твердих різнорідних матеріалів (наприклад, при дифузійному зварюванні або на контакті нанодропинок нікелю і кремнію) або твердого і рідкого (наприклад, при пайці). Хіміки звикли описувати твердофазні реакції такими ж хімічними формулами, як і утворення води при реакції кисню з воднем ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ). Наприклад, при взаємодії міді з рідким оловом (пайка) в першу чергу формується тверда сполука  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , яка власне і формує з'єднання міді з припоєм при пайці після кристалізації припою. Однак стандартний запис реакції у формі  $6\text{Cu} + 5\text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5$  зовсім не означає утворення реальних молекул  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , а натомість формування зубцеподібних кристалічних зерен із стехіометричним складом «шість атомів міді на кожні 5 атомів олова», які складаються із вбудованих одна в одну підрешіток міді та олова. Кристал не може складатись із 11 атомів – отже, реакція повинна починатись із утворення якихось «критичних зародків» відповідної кристалічної сполуки, які з часом розростаються з різних місць (центрів нуклеації) і сполучаються у суцільний полікристалічний (реально спочатку нанокристалічний) прошарок продукту реакції на контакті двох матеріалів. Цей продукт (одна фаза чи суміш двох фаз), на відміну від газофазних реакцій, нікуди не втрачається, не відлітає, і стає перешкодою для зустрічі наступних порцій реагентів. Тому рано чи пізно реакція стає контрольованою швидкістю дифузійної міграції атомів обох сортів або одного з них через прошарок продуктів реакції, а значить, темп

реакції сповільнюється з часом. За останні 15 років стали відомими численні ситуації, коли контакт між реагентами відбувається не через поверхню контакту, а через лінії контакту (наприклад, контакт нанодротини платини з площиною кремнію) чи навіть через точку контакту (наприклад, точковий контакт нанодротини нікелю з нанодротиною кремнію або точковий контакт двох нанодротин срібла, або контакт двох порошинок міді і нікелю на початковій стадії спікання). Ситуація стає ще заплутанішою, якщо одна й та сама пара реагентів може давати різні продукти реакції, а це якраз скоріше правило, а не виключення. Наприклад, реакція нікелю з алюмінієм може давати стабільні сполуки  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , а в деяких випадках  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  і навіть метастабільну фазу  $\text{Ni}_2\text{Al}_9$ . При цьому продукти реакції теж можуть реагувати між собою і з чистими вихідними реагентами (наприклад,  $2\text{Ni} + \text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$ ). Чи йдуть ці реакції одночасно, чи у якійсь послідовності – це теж дуже цікава і важлива проблема.

До всіх таких проблем автор і його колишні учні, а тепер колеги по команді, підходять як фізики до хімічних задач: Ми розглядаємо твердофазні хімічні реакції як ланцюжок фазових і структурних перетворень у різко неоднорідних контактних зонах, тобто у полях різких градієнтів концентрацій і хімічних потенціалів компонентів, які теж змінюються з часом завдяки об'ємній, зернограничній та іноді дислокаційній дифузії та дифузії вздовж рухомих міжфазних інтерфейсів. У цьому відношенні ми знаходимось недалеко від нелінійної термодинаміки і синергетики, оскільки теж розглядаємо відкриті нелінійні системи далеко від рівноваги. Відповідно, деякі прийоми цих наук ми теж використовуємо (наприклад, концепція Мартена про так звані балістичні стрибки). Відповідно, приходиться заново аналізувати зародкоутворення, коалесценцію, ріст зерен, впорядкування, розпад у різко неоднорідних відкритих системах під дією зовнішніх потоків і термодинамічних сил.

Перед нами відкрилася вражаюча картина зародження, росту та конкуренції наносвітів і процесів, що протікають на їхніх стиках. Подібні підходи дозволили черкаській команді у кооперації зі своїми закордонними колегами розвинути ряд нових концепцій, які зараз є відомими і, принаймні частково, визнаними міжнародною спільнотою:

1. Концепція зародкоутворення в полі градієнта концентрацій (одночасно, а потім спільно з П'єром Дезре та Фікірі Одажем із Гренобля) [1-10].

2. Концепція дифузійної конкуренції фаз на початковій стадії твердофазних реакцій (спільно з Кирилом Гуровим із Москви) [11-21].

3. Існування нестабільних кіркендаллових площин при взаємній дифузії (спільно з Франсом ван Лоо та його командою з Ейндховена) [22-26].

4. Концепція індукованих потоками коалесценції та росту зерен при реакції (наприклад, пайки) (спільно з Кінг Нінг Ту з Лос-Анджелеса) [27-29].

5. Утворення і колапс порожнистих нанооболонки (теж із Кінг Нінг Ту) [30-33].

Ці результати ми виклали спочатку частково у монографії російською мовою, виданій Черкаським університетом у 2004 році [34], а згодом (у розширеній, вдосконаленій формі і вже англійською мовою) у видавництві Wiley-VCH в 2010 році [35]. З тих пір пройшло 10 років. Час ми намагались не гаяти, працювали як могли – і самі, і з нашими колегами з Лос-Анджелеса, Тайваню, Кракова, Штутгарта, Дебрецена, Хайфи [36,37]. Відчуваємо потребу скласти докупи і детальніше пояснити те, до чого дійшли за ці 10 років. Це і є наша монографія.

Для першого автора цієї монографії прикладами, як потрібно писати книги, стали Кирило Петрович Гуров (вчитель редактора книги і учень М.М. Боголюбова), Яків Овсійович Гегузин (один із найяскравіших харківських вчених і неперевершений популяризатор науки). Їхні монографії були настільними книгами редактора протягом багатьох років. Багато чому автор навчився у Кінг Нінг Ту (King Ning Tu, University of California, Los Angeles) – одного з кращих фахівців у питаннях дифузійно контрольованих процесів та надійності в мікроелектроніці, старшого колеги редактора і його співавтора у кількох десятках наукових статей та одній монографії. Автор і його колеги по команді щиро вдячні професору Ту за 20 років творчої співпраці.

Автори монографії також щиро вдячні за роки плідної співпраці нашим колегам-співавторам Л.Н.Парицькій (Харків), А.В. Назарову (Москва), Д.Герцрікен (Київ), В. Мазанко (Київ), О. Шматко (Київ), Pierre Desre (Grenoble), Fiqiri Hodaj (Grenoble), Guido Schmitz (Muenster, Stuttgart), Frans van Loo (Eindhoven), A.Kodentsov (Eindhoven), Marek Danielewski (Cracow), Rafal Kozubski (Cracow), Zoltan Erdelyi (Debrecen), Csaba Cserhati (Debrecen), Juern Schmelzer (Rostock), Chih Chen (Hsinchu), А.І.Устінову (Київ), С.І.Сидоренку (Київ), Ю.М.Макогону (Київ), С.М.Волошко (Київ).

Автори вдячні за підтримку Міністерству освіти і науки України (гранти 0118U003861, 0117U 000577 та 0119U100421) та європейській програмі Марі Кюрі (Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme Fellowship IRSES within the 7th European Community Framework Programme under Grant 612552).

---

## **СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ПЕРЕДМОВИ:**

1. Гусак, А. М. (1990). Особенности зародышеобразования в поле градиента концентраций бинарной системы. *Український фізичний журнал*, (5), 725-729.
2. Гусак, А.М., Дубий, О.В., Корнієнко, С. В. (1991). Зародышеобразование промежуточных фаз при взаимной диффузии. *Український фізичний журнал*, 36, 286-291.
3. Gusak, A. M., & Gurov, K. P. (1992). Peculiarities of intermediate phase nucleation in the process of chemical diffusion. *Solid State Phenomena*, 23(24), 117-122.

4. Hodaj, F., Gusak, A. M., Kovalchuk, A. O., & Desre, P. J. (1997). Nucleation modes in sharp concentration gradients. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 481.
5. Hodaj, F., Gusak, A. M., & Desre, P. J. (1998). Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids: influence of the embryo shape. *Philosophical Magazine A*, 77(6), 1471-1479.
6. Gusak, A. M., Hodaj, F., & Bogatyrev, A. O. (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *Journal of physics: Condensed matter*, 13(12), 2767.
7. Hodaj, F., & Gusak, A. M. (2004). Suppression of intermediate phase nucleation in binary couples with metastable solubility. *Acta materialia*, 52(14), 4305-4315.
8. Gusak, A. M., Lyashenko, O. Y., & Hodaj, F. (2019). The Competition of Intermediate Phases in the Diffusion Zone. *Inorganic Materials: Applied Research*, 10(3), 517-524.
9. Gusak, A. M., Hodaj, F., & Schmitz, G. (2011). Flux-driven nucleation at interfaces during reactive diffusion. *Philosophical Magazine Letters*, 91(9), 610-620.
10. Gusak, A. M., Lyashenko, O. Y., & Hodaj, F. (2019). The Competition of Intermediate Phases in the Diffusion Zone. *Inorganic Materials: Applied Research*, 10(3), 517-524.
11. Гусак, А. М., & Гуров, К. П. (1982). Кинетика фазообразования в диффузионной зоне при взаимной диффузии. Общая теория. *Физика металлов и металловедение*, 53(5), 842-847.
12. Гусак, А. М., & Гуров, К. П. (1982). Кинетика фазообразования в диффузионной зоне при взаимной диффузии. Фазообразование в электрическом поле. *Физика металлов и металловедение*, 53(5), 848-851.
13. Гуров, К. П., & Гусак, А. М. (1981). К теории роста фаз в диффузионной зоне при взаимной диффузии в электрическом поле. *Физика металлов и металловедение (АН СССР)*, 1981, т.52, N4, сс.767-773.
14. Гуров К.П., Гусак А.М. К описанию реакционной диффузии // *Физика и химия обработки материалов (АН СССР)*, 1982, No.6, сс.109-114.
15. Гуров К.П., Гусак А.М. Описание взаимной диффузии в сплавах с произвольной мощностью стоков вакансий // *Физика металлов и металловедение*, 1985, т.59, N6, сс.1062-1066.
16. Гуров К.П., Гусак А.М. Об инкубационном периоде образования промежуточных фаз// *Известия АН СССР.Металлы*, 1990, N1, с.163-165
17. Gusak, A. M., & Nazarov, A. V. (1992). On the description of solid state amorphizing reactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(20), 4753.
18. Gusak, A. M., & Yarmolenko, M. V. (1993). A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples. *Journal of applied physics*, 73(10), 4881-4884.
19. Gusak A.M. A linear phase growth with non-equilibrium vacancies. *Materials Science Forum*, Vol 155-156, P.55 (1994)
20. Gusak A.M. and Gurov K.P. Moving interphase interfaces as vacancy generators. *Solid-Solid Phase Transformation*, Edited by W.C. Johnson, J.M.Howe, D.E. Laughlin, W.A. Soffa. TMS, USA, P.1133-1138 (1994)
21. Gusak, A. M., & Lucenko, G. V. (1998). Interdiffusion and solid state reactions in powder mixtures—one more model. *Acta materialia*, 46(10), 3343-3353.
22. Van Dal, M. J. H., Gusak, A. M., Cserhádi, C., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2001). Microstructural stability of the Kirkendall plane in solid-state diffusion. *Physical review letters*, 86(15), 3352-3356.

23. Van Dal, M. J. H., Gusak, A., Cserháti, C., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2001). Instabilities of Kirkendall planes. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 194, pp. 195-200). Trans Tech Publications Ltd.
24. Kodentsov, A. A., Van Dal, M. J. H., Cserháti, C., Gusak, A., & van Loo, F. J. J. (2001). Patterning in reactive diffusion. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 194, pp. 1491-1502). Trans Tech Publications Ltd.
25. Van Dal, M. J. H., Gusak, A. M., Cserháti, C., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2002). Spatio-temporal instabilities of the Kirkendall marker planes during interdiffusion in  $\beta'$ -AuZn. *Philosophical magazine A*, 82(5), 943-954.
26. Kodentsov, A. A., Paul, A., Van Dal, M. J. H., Cserháti, C., Gusak, A. M., & Van Loo, F. J. J. (2008). On the spatial stability and bifurcation of the Kirkendall plane during solid-state interdiffusion. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 33(3-4), 210-233.
27. Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2002). Kinetic theory of flux-driven ripening. *Physical Review B*, 66(11), 115403.
28. Tu, K. N., Gusak, A. M., & Li, M. (2003). Physics and materials challenges for lead-free solders. *Journal of applied Physics*, 93(3), 1335-1353.
29. Suh, J. O., Tu, K. N., Lutsenko, G. V., & Gusak, A. M. (2008). Size distribution and morphology of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> scallops in wetting reaction between molten solder and copper. *Acta Materialia*, 56(5), 1075-1083.
30. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Tu, K. N., & Gösele, U. (2005). Kinetic analysis of the instability of hollow nanoparticles. *Philosophical Magazine*, 85(36), 4445-4464.
31. Gusak, A. M., & Zaporozhets, T. V. (2009). Hollow nanoshell formation and collapse in binary solid solutions with large range of solubility. *Journal of physics: condensed matter*, 21(41), 415303.
32. Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2009). Interaction between the Kirkendall effect and the inverse Kirkendall effect in nanoscale particles. *Acta Materialia*, 57(11), 3367-3373.
33. Гусак А.М., Богатирьев А.О., Запорожец Т.В. и др. (Под ред. Гусака А.М.) Модели твердофазных реакций. Изд. Черкасского университета, 2004.
34. Gusak, A. M., Hodaj, F., & Zaporozhets, T. V. (2011). Thermodynamics of void nucleation in nanoparticles. *Philosophical magazine letters*, 91(12), 741-750.
35. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems*. John Wiley & Sons.
36. Tu, K. N., & Gusak, A. M. (2014). *Kinetics in nanoscale materials*. John Wiley & Sons.
37. Gusak, A., & Storozhuk, N. (2017). Diffusion-Controlled Phase Transformations in Open Systems. In *Handbook of Solid State Diffusion, Volume 2* (pp. 37-100). Elsevier.

## РОЗДІЛ 1

### ВЗАЄМНА І РЕАКЦІЙНА ДИФУЗІЯ – ЦЕ ЦІКАВО

(А. М. Гусак)

У цьому вступному розділі ми коротко нагадаємо про кілька красивих результатів, які отримані раніше і, в основному, викладені в нашій попередній монографії [1], і в значній мірі базуються на класичній теорії взаємної та реакційної дифузії [2-5].

#### 1.1. Конкуренція фаз

Ще в 70-х роках 20-го століття, у зв'язку з розвитком технології створення і експлуатації інтегральних схем, стали актуальними проблеми кінетики утворення і конкуренції силіцидів – проміжних сполук кремнію з металами (в першу чергу з нікелем). На противагу теорії Кідсона [6] та інших, котрі пророкують одночасне зростання всіх фаз, наявних на рівноважній діаграмі станів, при дифузійній взаємодії між тонкими плівками металу і кремнієвою підложкою проміжні фази ростуть по черзі [7, 8]. Наприклад, при дифузійній взаємодії тонкої плівки нікелю з кремнієвою підкладкою першою виникає фаза  $Ni_2Si$  і росте одна до повного вичерпання нікелю. В результаті ми отримуємо тонку (але все ж товстішу вихідної плівки нікелю) плівку  $Ni_2Si$  на кремнії. Тільки після цього (і бажано при підвищеній температурі) фаза  $Ni_2Si$  сама стає «їжею» для зростання наступної фази  $NiSi$ . Після повного «з'їдання» крайньої фази  $Ni_2Si$  вже шар фази  $NiSi$  стає крайнім, на його межі з кремнієм виникає і зростає високотемпературна фаза  $NiSi_2$ . Таким чином, утворення багатьох фаз може виявитися тимчасово пригніченим. Виникають природні запитання – яка фаза мусить виникати першою і, в більш загальній формі – чим визначається послідовність утворення фаз, а також часи їх відсутності/пригнічення. Перша гіпотеза, що пояснює це явище, була запропонована Яковом Гегузіним і його учнями в 1979 році [9, 4]. Через три роки подібна ідея, але вже більш повно обґрунтована математично, незалежно була висунута Ульріхом Гьозеле (який на той час працював постдоком в науковому центрі корпорації IBM в Нью-Йорку) і Кінг Нінг Ту, який там же очолював департамент твердофазних реакцій [10]. Але повернемося в 1979 рік. Кінетика росту шару проміжної фази при твердофазній реакції була детально вивчена ще попередником Я. Гегузіна, Борисом Пінесом [11]. Найчастіше



твердофазні реакції характеризуються значною рушійною силою. Іншими словами, атоми різних компонентів дуже “люблять” один одного, і сполучаються при першій можливості. Але в разі твердофазних реакцій продукт реакції – прошарок проміжної впорядкованої фази – залишається на своєму місці і перешкоджає подальшим зустрічам атомів реагентів. Для продовження реакції атомам необхідно (1) дифундувати через утворений прошарок фази, (2) перетинати міжфазні межі, від’єднуючись від решітки однієї фази і знаходячи місце зручного приєднання до іншої. В результаті щільність потоку через прошарок фази товщиною  $\Delta X_i$  можна представити у вигляді

$$j_i = -\frac{1}{\Omega} \frac{D_i \Delta C_i}{\Delta X_i} = -\frac{1}{\Omega} \frac{D_i \Delta C_i^{eq}}{\Delta X_i + \lambda_i}. \quad (1.1.1)$$

Тут  $C_i$  – середня атомна (мольна) частка компонента В в фазі “і”,  $\Delta C_i$  – фактична концентраційна ширина фази, тобто різниця між значеннями концентрації на «правій» і «лівій» межах фазового прошарку,  $\Delta C_i^{eq}$  – ширина рівноважного інтервалу гомогенності фази “і” (відповідно до правила спільних дотичних для сусідніх фаз на діаграмі стану – найчастіше  $\Delta C_i^{eq} \ll 1$ ),  $D_i = \frac{1}{\Delta C_i} \int_{\Delta C_i} \tilde{D}(C) dC$  – середній

по фазі коефіцієнт взаємної дифузії, а його добуток на рівноважну ширину фази  $D_i \Delta C_i^{eq}$  називають інтегральним коефіцієнтом Вагнера або «дифузійною проникністю». Характерна товщина  $\lambda_i$  якраз і відповідає за скінченний час відривання атомів від однієї фази і приєднання до сусідньої. Саме із-за такої затримки фактичний перепад концентрацій всередині фазового прошарку є меншим за рівноважний:

$\Delta C_i = \frac{\Delta X_i}{\Delta X_i + \lambda_i} \Delta C_i^{eq}$ . При  $\Delta X_i \ll \lambda_i$  потік майже не змінюється з часом

при рості фази – цю стадію називають контрольованою інтерфейсною (граничною) кінетикою. При  $\Delta X_i \gg \lambda_i$  потік  $j_i \approx -\frac{1}{\Omega} \frac{D_i \Delta C_i^{eq}}{\Delta X_i}$  обернено

пропорційний товщині фази – цю стадію називають контрольованою дифузією через фазу. Із закону збереження речовини випливає, що швидкість руху міжфазної межі між будь-якими двома фазами пропорційна перепаду потоків через ці фази і обернено пропорційна перепаду концентрацій на цій міжфазній межі (детальніше дивись розділ 2). Зокрема, якщо знехтувати змінами атомних об’ємів при фазоутворенні і прийняти наближення квазістаціонарності потоків, то швидкість руху межі між фазами і, і+1 вздовж осі Х рівна.

$$\frac{dX_{i,i+1}}{dt} = \frac{\Omega_{i+1} - \Omega_i}{C_{i+1} - C_i} = \frac{1}{C_{i+1} - C_i} \left( \frac{D_i \Delta C_i^{eq}}{\Delta X_i + \lambda_i} - \frac{D_{i+1} \Delta C_{i+1}^{eq}}{\Delta X_{i+1} + \lambda_{i+1}} \right) \quad (1.1.2)$$

Якби затримок на інтерфейсах не було, ( $\lambda_i = 0 \forall i$ ), тобто ріст із самого початку був дифузійно контрольований, то при нульовому початковому значенні товщини кожної фази система рівнянь типу (1.1.2) мала б параболічний розв'язок, який би описував параболічне зростання кожної фази одночасно з іншими фазами на діаграмі станів:

$$\Delta X_i = X_{i,i+1} - X_{i-1,i} = k_i \sqrt{t}. \quad (1.1.3)$$

І ось тут Я. Гегузін і його учні помітили, що при наявності інтерфейсного контролю швидкість «зростання» деяких фаз на початковій стадії може виявитися негативною – їх зростання виявиться пригніченим швидко зростаючими сусідами. Далі викладемо цю ідею докладніше, використовуючи вже логіку статті [10] та монографії [14]. Розглянемо випадок зростання і конкуренції двох проміжних фаз 1, 2 між практично взаємно нерозчинними вихідними компонентами А і В. Записуючи рівняння типу (1.1.2) для руху міжфазних границь А/1, 1/2 і 2/В і віднімаючи швидкості границь А/1-1/2 і 1/2-2/В, отримуємо наступну систему рівнянь для швидкостей росту вже товщини фазових шарів:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta X_1}{dt} &= \frac{1}{C_2 - C_1} \left( \frac{C_2 D_1 \Delta C_1^{eq}}{C_1 \Delta X_1 + \lambda_1} - \frac{D_2 \Delta C_2^{eq}}{\Delta X_2 + \lambda_2} \right), \\ \frac{d\Delta X_2}{dt} &= \frac{1}{C_2 - C_1} \left( -\frac{D_1 \Delta C_1^{eq}}{\Delta X_1 + \lambda_1} + \frac{1 - C_1}{1 - C_2} \frac{D_2 \Delta C_2^{eq}}{\Delta X_2 + \lambda_2} \right). \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

Далі відкриваються різні можливості. Якщо припустити, що в початкові моменти часу  $\Delta X_1 \ll \lambda_1$  і  $\Delta X_2 \ll \lambda_2$ , то залишається три варіанти:

$$1. \quad r \equiv \frac{D_1 \Delta C_1^{eq}}{D_2 \Delta C_2^{eq}} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} > \frac{1 - C_1}{1 - C_2} \Rightarrow \left. \frac{d\Delta X_1}{dt} \right|_{\Delta X_1=0} > 0, \left. \frac{d\Delta X_2}{dt} \right|_{\Delta X_2=0} < 0.$$

На початковій стадії фазовий шар 1 зростає, а фаза 2 дифузійно пригнічена зростаючою фазою 1.

$$2. \quad \frac{C_1}{C_2} < r \equiv \frac{D_1 \Delta C_1^{eq}}{D_2 \Delta C_2^{eq}} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} < \frac{1 - C_1}{1 - C_2} \Rightarrow \left. \frac{d\Delta X_1}{dt} \right|_{\Delta X_1=0} > 0, \left. \frac{d\Delta X_2}{dt} \right|_{\Delta X_2=0} > 0.$$

Обидві фази ростуть із самого початку.

$$3. \quad \frac{C_1}{C_2} < r \equiv \frac{D_1 \Delta C_1^{eq}}{D_2 \Delta C_2^{eq}} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \Rightarrow \left. \frac{d\Delta X_1}{dt} \right|_{\Delta X_1=0} < 0, \left. \frac{d\Delta X_2}{dt} \right|_{\Delta X_2=0} > 0.$$

На початковій стадії фазовий шар 2 зростає, а фаза 1 дифузійно пригнічена зростаючою фазою 2.

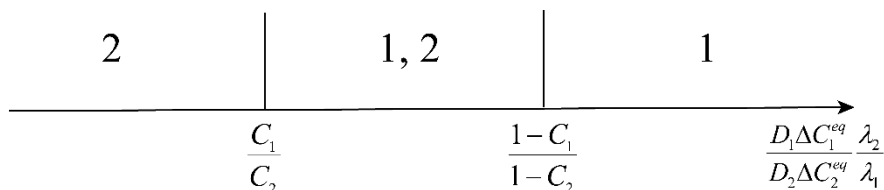


Рис. 1.1.1. Критерій пригнічення і росту для двох проміжних фаз.

Таким чином можна отримати критерій пригнічення і зростання конкуруючих фаз, і перша ідея цього критерію була запропонована школою Я.Гегузіна. Цікаво, що паралельно та незалежно від Гьозеле і Ту, ми з Кирилом Гуровим у тому ж 1982 році опублікували серію з двох статей про конкуренцію фаз [12,13], в якій використовувалася зовсім інша концепція – кінетичне пригнічення критичних зародків – але критерії пригнічення та зростання (1-3) виявилися дуже схожими, з заміною характерних товщини на критичні розміри зародків відповідних фаз (детальний аналіз див. у монографії [14]).

## 1.2. Утворення та колапс пустотілих оболонок – носіїв антиракових ліків

Ще одна красива ідея пов'язана з пороутворенням і заліковуванням порожнин у зразках замкнутої форми. Для автора розділу ця історія почалася восени 2004 року, коли під час чергового наукового візиту в Каліфорнійський університет Лос-Анжелеса до професора Кінг Нінг Ту (в той час завідувача департаменту матеріалознавства) той ознайомив автора зі свіжою статтею з журналу Science, написаною групою хіміків з університету Берклі під керівництвом Пауля Алівізатоса [15]. Стаття була присвячена новому способу отримання пустотілих нанооболонок оксидів, сульфідів, селенідів шляхом твердофазних реакцій суцільних металевих наночастинок (кобальту, заліза, нікелю, міді ...) з киснем, сіркою і т.д. Це дуже цікаво ще й тому, що порожнисті нанокапсули можуть застосовуватись у лікуванні онкологічних захворювань, а саме бути носіями антипухлинних ліків до потрібних місць у людському організмі (drug delivery). За розповідями проф. Ту, його колишній постдок, а в 2004

році вже директор Інституту Макса Планка в Галле Ульріх Гьозеле гостював в Берклі у проф. Алівізатоса, коли йому попередньо показали ці результати. Це була група чудових хіміків, які, однак, не знали дифузійної проблематики. Гьозеле відразу пов'язав утворення пористих оболонок з ефектом Кіркендалла. Тут необхідно зазначити відмінність в термінологіях західної і колишньої радянської наукових спільнот у тому, що стосується пороутворення і течії кристалів при взаємній дифузії: Як відомо, Ернст Кіркендалл в 1947 році довів відмінність рухливостей компонентів в бінарному сплаві заміщення шляхом відстеження руху інертних маркерів, початково розміщених у площині вихідного контакту. Ця різниця зустрічних потоків породжує потік вакансій, спрямований від повільного компонента до швидкого. Потік вакансій (а точніше, його дивергенція) призводить насправді аж до двох конкуруючих ефектів – до кіркендаллового зсуву і до кіркендаллового пороутворення, яке в радянській літературі прийнято було називати ефектом Френкеля. Все залежить від того, куди, на які стоки потрапляють мігруючі вакансії. Якщо, наприклад, вакансії потрапляють на крайові дислокації (краї екстраплощин), то ці екстраплощини розбираються, дислокації переповзають, «сходять» (термін із альпінізму: англ. – «climb», рос.-«восходят»), що призводить до руху решітки і “вморожених” у неї маркерів – зсув Кіркендалла. Тому такі стоки Я.Е. Гегузін називав К-стоками. Якщо вакансія замість дислокації потрапляє на пору, то вона до неї просто приєднується, тобто при цьому пора зростає (ефект Френкеля), а пору Я. Гегузін тому називав F-стоком. У нанооболонках дислокацій практично немає, тобто практично немає К-стоків. Порожнисті оболонки виходять шляхом реакційної дифузії з наночастинок за умови, що атоми наночастинок (кобальту, нікелю, міді і т.д.) швидше дифундують через шар фази назовні, ніж атоми другого реагенту (кисню, сірки, селену і т. Д.) всередину. В результаті виникає потік вакансій, спрямований всередину. В силу відсутності К-стоків у наночастинках, вакансіям, які приходять всередину, нічого не залишається як утворювати пору, оточену нанооболонкою продукту реакції. Таким чином, у дослідах Алівізатоса спостерігався типовий ефект Френкеля майже в чистому вигляді, тобто, в західній термінології, ефект кіркендаллового пороутворення при пригніченому кіркендалловому зсуві. Цікаво, що подібне явище (тільки в мікронних масштабах замість нанометричних) спостерігали за 30 років до цього Алдінгер [16] і знову ж таки – Я. Е. Гегузін із співробітниками [4, 17]. У монографії “Диффузионная зона” наведені результати взаємодії дроту кадмію з покриттям з нікелю (Рис. 10.7 на сторінках 304-305 книги [4]) – там ми бачимо утворення порожнистого циліндра інтерметаліду. Звичайно, в такому майже макроскопічному зразку дислокації є, але їх

сходження, тобто робота К-стоків, обмежуються геометрією зразків замкнутої форми – в таких зразках радіальний рух маркерів (а разом з ним і радіальне сходження решітки) означав би різке наростання напруг. (Власне, сам Яків Овсійович пов'язував пороутворення в дроті з напругами, що виникають через різку зміну об'єму при фазоутворенні).

Аналогічні результати, тільки вже для нанодроту, пізніше отримав в Галле той же Ульріх Гьозеле для оксидів цинку. У своїй статті в Science Алівізатос не послався на усну підказку Ульріха Гьозеле про зазначений механізм пороутворення. Проте Гьозеле разом із Ту все ж істотно збагатили проблему порожнистих оболонок [18]. А саме, вони помітили, що такі оболонки не можуть залишатися стабільними – на них діє рушійна сила колапсу (надлишкова вільна поверхня і відповідна надлишкова поверхнева енергія) і існують реальні механізми колапсу. Питання тільки в кінетиці. Кінетика істотно розрізняється для однокомпонентних оболонок і бінарних (багатокомпонентних) оболонок. Безпосередня рушійна сила колапсу – залежність хімічного потенціалу від кривизни (позитивної на зовнішній межі і негативної на внутрішній межі оболонки), що спричиняє ефект Гіббса-Томсона. Цей ефект добре описаний Я.Гегузіним не тільки в його монографії «Фізика спікання», а й у популярній книзі «Чому і як зникає пустота». При колапсі бінарних і багатокомпонентних оболонок процес ускладнюється і, головне, сповільнюється так званим зворотним ефектом Кіркендалла. А саме, потік вакансій від внутрішньої межі оболонки до зовнішньої межі при колапсі викликає нерівні зворотні потоки компонентів. При цьому зустрічний потік більш рухомого компонента більший, тому рухливий компонент намагається сегрегувати на внутрішній межі, створюючи внутрішній градієнт концентрації. Цей градієнт істотно зменшує результуючий потік вакансій і відповідну швидкість колапсу. Виявляється, швидкість колапсу бінарної оболонки визначається

ефективним коефіцієнтом дифузії  $\frac{D_A^* D_B^*}{C_B D_A^* + C_A D_B^*}$ , який контролюється

повільним компонентом оболонки (в знаменнику індекси поставлені правильно – це не помилка і не коефіцієнт взаємної дифузії за Нернстом-Планком!) [19]. Виявилось, що можливо єдиним чином описати повний цикл утворення і колапсу порожнистих оболонок з урахуванням конкуренції хімічних і капілярних рушійних сил [20, 21]. Наша теорія була підтверджена прямими експериментами груп Ріоко Накамури та Дежо Беке [22, 23].

### 1.3. Ще раз про конкуренцію К-стоків і F-стоків – способи пригнічення пороутворення

Вище ми вже згадували постановку задачі про конкуренцію ефектів Кіркендалла і Френкеля при взаємній дифузії – тобто про конкуренцію К і F-стоків вакансій. Тоді мова йшла про пригнічення Кіркендалла і посилення Френкеля. Насправді, в більшості випадків, практики зацікавлені в зворотному – для хорошої якості з'єднання необхідно мінімізувати пористість. Я. Гегузін з учнями запропонував робити це, застосовуючи так званий малий тиск – декілька десятків атмосфер. При такому тиску частота дифузійних стрибків майже не змінюється, а ймовірність пороутворення зменшується багаторазово, за рахунок зростання критичного розміру пори і висоти нуклеаційного бар'єру. Тоді зайві вакансії віддають перевагу К-стокам, і замість того, щоб збиратися у пори, будуть розбирати екстра-площини, що повинно призвести до швидшого переповзання дислокацій і до швидшого руху решітки як цілого. І дійсно, застосування тиску істотно зменшило пористість і збільшило швидкість руху маркерів [4, 24].

В нашій черкаській команді ми повернулися до ідеї впливу на конкуренцію К і F-стоків. «Анітрохи не вагаючись», ми вирішили зайти з іншого боку – шляхом різного роду пластичної деформації збільшити щільність К-стоків, щоб вакансії виходили на них перш ніж спробують з'єднатися. Ми вирішили застосувати цю ідею до пороутворення в фазі  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , яка виникає другою при реакції міді з рідким оловом, в першу чергу, при паянні. Саме пороутворення в цій фазі є головною причиною відмов внаслідок руйнування паяних контактів. Мідь у цій фазі є головним дифузантом, що в процесі зростання фазового шару викликає зустрічний потік вакансій в напрямку міжфазної межі  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ . «Новоприбулі» вакансії не дуже хочуть йти далі в мідь, збираються в прикордонній зоні фази і утворюють ланцюжок нанопор вздовж міжфазної межі. Кілька років тому наші колеги з університетів Тайваню і Лос-Анджелеса зуміли забезпечити майже безпористий контакт, але для цього вони влаштували реакцію олова з нанодвійниковою міддю з дуже великою щільністю двійникових границь [25]. Двійникові межі добре поглинають зайві вакансії і пори практично не утворюються. Але отримання нанодвійникової міді вимагає спеціального імпульсного режиму електроосадження і є досить затратним. Ми вирішили замість цього просто сильно деформувати мідь різними способами і з різними ступенями деформації. В силу обмежених експериментальних можливостей в Черкасах ми залучили до цих експериментів і наших колег з швейцарської національної лабораторії ЕМРА під Цюрихом. Попередні результати описані в [26], але ще будуть перевірятись і

уточнюватися. Виявляється, ситуація непроста: при деформації зазвичай не тільки збільшується щільність дислокацій (щільність К-стоків вакансій), але і зменшується розмір зерен, тобто збільшується щільність потрібних стиків – природних центрів зародкоутворення пор. Тому результат неоднозначний. Але було помічено, що в разі більш дефектної підкладки міді відсоток пор, захоплених рухомою міжфазною межею, зменшується – але ж ці пори найбільш шкідливі для механічної міцності контакту. Однією з причин цього ефекту, на наш погляд, є градієнт нерівноважних вакансій всередині фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , що утворюється поблизу міжфазної межі  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$  і створює додаткову силу ефективного притягання пори до рухомої міжфазної межі – ми назвали це кінетичним піннінгом [26]. Чим більше щільність дислокацій в міді, тим менше градієнт нерівноважних вакансій і, відповідно, менше кінетичний піннінг.

З пористістю в реакції міді з оловом взагалі виходить цікава історія – всього 4 роки тому було відкрито і навіть пояснено (за нашою участю) новий механізм і нова морфологія пороутворення при тривалій реакції в вихідному сендвічі мідь/рідке олово/мідь при температурі рідкого олова  $250\text{ }^\circ\text{C}$  [27-29]. Після вичерпання рідкого олова в реакції з міддю, коли бутерброд набуває начинку тільки з твердих проміжних фаз ( $\text{Cu}-\text{Cu}_3\text{Sn}-\text{Cu}_6\text{Sn}_5-\text{Cu}_3\text{Sn}-\text{Cu}$ ) з центральної внутрішньої прошарку  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  починає шляхом поверхневої дифузії «висмоктуватись» олово з перетворенням матеріалу в губчасту пористо-ламеллярну структуру фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Реакцію при цьому можна записати як  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5-3\text{Sn} \rightarrow 2\text{Cu}_3\text{Sn}+3\text{V}$ . Фактично ми маємо справу з аналогом евтектоїдного розпаду але з двома особливостями: (1) однією з нових фаз при розпаді є порожнеча, (2) розпад відбувається у відкритій системі та індукується зовнішньою причиною – висмоктуванням одного з компонентів (в нашому випадку олова). Запропонована нами модель цього процесу представлена в розділі 3.

#### **1.4. Біфуркації та кінетичні нестабільності кіркендаллових площин при взаємній дифузії**

На мій погляд, останнє відкриття в області «класичної» взаємної дифузії було зроблено у 2000 році. Це відкриття належить до ефекту Кіркендала, якому присвячений цілий розділ «Дифузійної зони» Гегузїна, і розвиває ідеї цього розділу. Постановка задачі і всі експерименти, наведені нижче, належать групі професора Франса Ван Лоо. Автору пощастило потрапити в цю групу в Технічному університеті Ейндховена на три місяці практично в момент відкриття (на початку

2000 р.) і сформулювати умови стійких і нестійких кіркендаллових площин, включаючи пророкування єдиної нестійкої К-площини.

Почнемо з “наївного” питання. Розглянемо формально процес взаємної дифузії в нескінченній дифузійній парі. При цьому початковий розподіл концентрацій у вигляді сходинки «нуль зліва/одиниця справа» (функція Хевісайда) поступово розмазується, при цьому кожній фіксованій концентрації відповідає фронт постійної концентрації, координата якого віддаляється від площини Матано (місця вихідного перепаду концентрацій) по параболічного закону:

$X_K(t, c_B) - X_M = k(c_B)\sqrt{t}$ . Іншими словами, вихідний концентраційний перепад у звичайній дифузійній парі містить все майбутнє цієї пари, подібно до того, як вогненна куля Великого вибуху містила майбутнє нашого Всесвіту. Тепер розмістимо на площині вихідного контакту в дифузійній парі безліч дрібних інертних включень, «впаяних» в навколишню решітку (що і зробив вперше в 1947 році Ернст Кіркендалл). Природно, така «майже плоска латеральна» множина маркерів завжди буде хоча б трохи розкиданою по поздовжній координаті  $X$ . Це могло б означати, що маркери могли би потрапити на різні фронти різних концентрацій, і тому могли б розповзатися по всій дифузійній зоні. Але зазвичай цього не трапляється – мітки повзуть відповідно до параболічного закону  $X_K(t) - X_K(0) = const \cdot \sqrt{t}$ ,

залишаючись в одній рухомій площині, яка зветься кіркендалловою (К-площиною). Питання – чому? Виходить, що К-площина поводить себе як аттрактор міток: маркери, «розмазані» спочатку по всій концентраційній області дифузійної пари, потім збираються в одну площину, яка відповідає лише одному, фіксованому (постійному в часі) складу; ця площина і називається кіркендалловою. Питання – чому, і чи може ця поведінка бути іншою в якихось випадках?

Отже, кіркендалловою площиною є площина початкового контакту, що рухається за параболічним законом зі швидкістю, пропорційною різниці парціальних коефіцієнтів дифузії і концентраційному градієнту в області фіксованого складу:

$$C_B(t, X_k) = C_B \left( \frac{X_K(t) - X_K(0)}{\sqrt{t}} \right) \equiv C_K \quad (1.4.1)$$

$$U_K = (D_B(C_K) - D_A(C_K)) \left. \frac{\partial C_B}{\partial x} \right|_{x=X_k} \quad (1.4.2)$$

Проф. Ван Лоо поставив питання – чи можливо для бінарної системи мати два або більше аттракторів? У процесі нашої спільної роботи виникло ще одне запитання – чи існує можливість протікання дифузії взагалі без аттракторів (стабільних К-площин), з розповзанням із



плином часу певного просторового розподілу маркерів? В такому випадку система буде «забувати» початкову площину контакту, що має призводити до особливо міцного з'єднання вихідних матеріалів. Таким чином, виникла проблема біфуркацій і нестабільності К-площин. Найбільшу ймовірність спостерігати подібні явища можна очікувати у сплавів, у яких різниця парціальних коефіцієнтів змінює знак при зміні концентрації. Таку властивість, зокрема, має цілий ряд упорядкованих ОЦК-сплавів зі структурою В2 (часто її називають структурою бета-латуні) – наприклад, фази золото-цинк, нікель-алюміній з досить широким концентраційним інтервалом навколо стехіометрії “один до одного”. Наприклад, сплав золото-цинк з концентрацією цинку більше 50%, характеризується більш високою рухливістю цинку, а менше 50% цинку – більш високою рухливістю золота. Для отримання загальної картини ефекту Кіркендалла можна використовувати багатошарову техніку, описану в розділі 7 “Дифузійної зони”. У цьому випадку кожна половинка вихідної дифузійної пари складається з тонких смужок (10-20 мкм), а інертні мітки розміщені на кожному інтерфейсі між смужками. У процесі відпалу, дифузійна зона розширюється, охоплюючи все більше шарів, і, відповідно, все більше маркерів. Тоді, можна виміряти переміщення кожної площини маркерів в певний момент часу  $t$ . Знаючи переміщення  $\Delta x_i(t)$ , можна знайти криву кіркендаллової швидкості  $U(t, x)$ . Площина маркерів (К-площина), яка містить маркери, розміщені на вихідній межі розділу, рухається за параболічним законом: 
$$U_K = \frac{dx_K}{dt} = \frac{const}{2\sqrt{t}} = \frac{\Delta X_K}{2t}$$
. Таким чином, можна скористатись простим геометричним представленням К-площини – вона відповідає перетину прямої лінії  $U = \frac{1}{2t}(X_K - X_K(0))$  і кривої швидкості  $U(t, x)$ . Для випадку, представленого на Рис. 1.4.1, К-площина є стабільною.

Дійсно, якщо, в результаті випадкового шуму, один з маркерів виявився розміщеним трохи попереду К-площини на Рис. 1.4.1, його швидкість буде менше, ніж швидкість К-площини, так що цей маркер буде повертатися до К-площини. Якщо маркер розміщений трохи позаду К-площини, його швидкість збільшиться, і він також повернеться до К-площини. Таким чином, якщо К-площина фіксована перетином в області з негативним нахилом кривої швидкості, вона буде рухомим **атрактором** для маркерів.

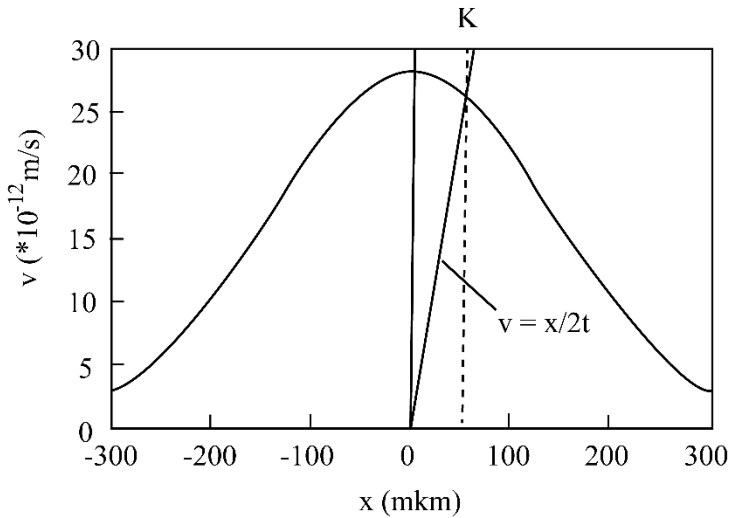


Рис. 1.4.1. Випадок єдиної стабільної К-площини.

Як зазначено вище, існують сплави, для яких різниця  $D_A - D_B$  може міняти знак в залежності від складу. У цьому випадку пряма лінія  $U = \frac{1}{2t}x$  і крива швидкості можуть мати не один, а три перетини (Рис. 1.4.2) – три можливих К-площини. Але лише дві площини з трьох у цьому випадку є атракторами.

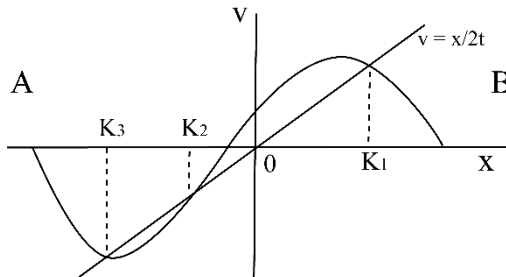


Рис. 1.4.2. Випадок трьох К-площин – двох стабільних (1,3) і однієї нестабільної (2).

Читач може сам переконатися (проводячи міркування, аналогічні до попереднього абзацу), що  $K_1$  і  $K_3$  повинні бути стабільними. У той же час,  $K_2$ -площина є “віртуальною”, нестабільною. Дійсно, вона відповідає позитивному нахилу кривої швидкості. Тому маркер, розміщений попереду К-площини, буде рухатись швидше за К-площину, і до неї вже не повернеться. Маркер, розміщений позаду К-площини, буде мати меншу швидкість і також покине її. Так, всі маркери, які могли, в принципі, бути частиною  $K_2$ , будуть “розбиратися” стабільними

площинами (атракторами)  $K_1$  і  $K_3$ . Були також передбачені і експериментально виявлені випадки, коли існує тільки одна, причому нестабільна  $K$ -площина (наприклад, система залізо-паладій, Рис. 1.4.3), яка визначається перетином на кривій швидкості із позитивним нахилом, при цьому площина розмазується у хмарі міток, яка повільно розповзається. Всі вищеописані можливості реалізовані і підтверджені експериментально [30-32].

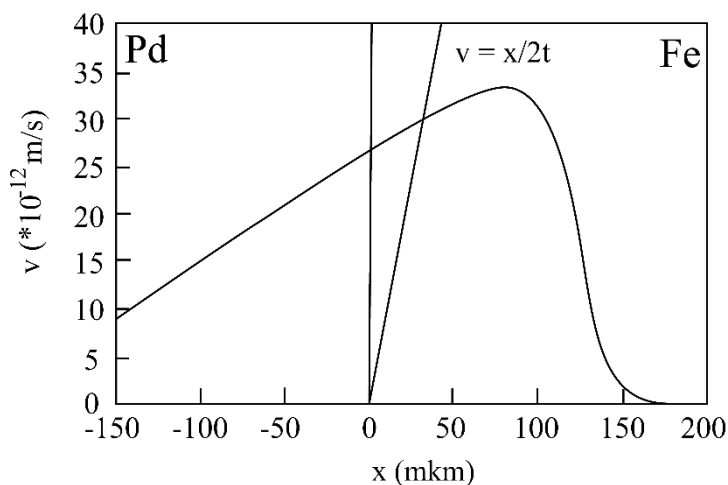


Рис.1.4.3. Випадок одиначної нестабільної  $K$ -площини (реальна система Pd-Fe – відпал при 1100 °C протягом 144 годин).

Таких красивих задач галузь взаємної і реакційної дифузії має чимало. Приступимо до більш-менш систематичного викладення деяких із них, проаналізованих і вирішених останніми роками в нашій групі або з нашою участю.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1:

1. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems*. John Wiley & Sons.
2. Гуров, К. П., Карташкин, Б. А., & Угасте, Ю. Э. (1981). *Взаимная диффузия в многофазный металлических системах*. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.
3. Боровский, И. Б., Гуров, К. П., Марчукова, И. Д., & Угасте, Ю. Э. (1973). *Процессы взаимной диффузии в сплавах: Монография*.
4. Гегузин, Я. Е. (1979). *Диффузионная зона*. Наука.
5. Гегузин, Я. Е. (1984). *Физика спекания*. “Наука,” Глав. ред. физико-математической лит-ры.
6. Kidson, G. V. (1961). Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems. *Journal of Nuclear materials*, 3(1), 21-29.

7. Poate, J. M., Tu, K. N., & Mayer, J. W. (Eds.). (1978). *Thin films: interdiffusion and reactions*. John Wiley & Sons.
8. Gas, P., & d'Heurle, F. M. (1993). Formation of silicide thin films by solid state reaction. *Applied Surface Science*, 73, 153-161.
9. Гегузин, Я. Е., Кагановский, Ю. С., Парицкая, А. Н., & Солунский, В. И. (1979). Кинетика движения межфазных границ при взаимной диффузии в двухкомпонентной системе. *Физика металлов и металловедение*, 47(4), 821-833.
10. Gösele, U., & Tu, K. N. (1982). Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "bulk cases". *Journal of Applied Physics*, 53(4), 3252-3260.
11. Пинес, Б. Я. (1961). *Очерки по металлофизике*. Изд-во Харьковского гос. университета.
12. Gusak, A. M., & Gurov, K. P. (1982). The Kinetics of Phase Formation in the Diffusion Zone During Interdiffusion. General Theory. *Fiz. Met. Metalloved.*, 53(5), 842-847.
13. Gusak, A. M., & Gurov, K. P. (1982). The Kinetics of Phase Formation in the Diffusion Zone During Interdiffusion. Phase Formation in an Electrical Field. *Fiz. Met. Metalloved.*, 53(5), 848-851.G
14. Гусак А.М., Богатирьев А.О., Запорожец Т.В., и др. (Под ред. Гусака А.М.) Модели твердофазных реакций. Изд. Черкасского университета, 2004.
15. Yin, Y., Rioux, R. M., Erdonmez, C. K., Hughes, S., Somorjai, G. A., & Alivisatos, A. P. (2004). Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect. *Science*, 304(5671), 711-714.
16. Aldinger, F. (1974). Controlled porosity by an extreme Kirkendall effect. *Acta Metallurgica*, 22(7), 923-928.
17. Гегузин Я. Е., Клиничук Ю. И., Парицкая Л. Н. (1977). Особенности порообразования при взаимной диффузии в образцах «замкнутой» формы. *Физика металлов и металловедение*, 43(3), 602-609.
18. Tu, K. N., & Gösele, U. (2005). Hollow nanostructures based on the Kirkendall effect: design and stability considerations. *Applied Physics Letters*, 86(9), 093111.
19. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Tu, K. N., & Gösele, U. (2005). Kinetic analysis of the instability of hollow nanoparticles. *Philosophical Magazine*, 85(36), 4445-4464.
20. Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2009). Interaction between the Kirkendall effect and the inverse Kirkendall effect in nanoscale particles. *Acta Materialia*, 57(11), 3367-3373.
21. Gusak, A. M., & Zaporozhets, T. V. (2009). Hollow nanoshell formation and collapse in binary solid solutions with large range of solubility. *Journal of physics: condensed matter*, 21(41), 415303.
22. Nakamura, R., Tokozakura, D., Lee, J. G., Mori, H., & Nakajima, H. (2008). Shrinking of hollow Cu<sub>2</sub>O and NiO nanoparticles at high temperatures. *Acta Materialia*, 56(18), 5276-5284.

23. Glodán, G., Cserhádi, C., Beszeda, I., & Beke, D. L. (2010). Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation in Au/Ag system. *Applied Physics Letters*, 97(11), 113109.
24. Гегузин, Я. Е., Бао, Н. Ч., & Парицкая, Л. Н. (1969). Влияние малых давлений на эффект Френкеля при взаимной диффузии. *Физика металлов и металловедение*, 27.
25. Liu, T. C., Liu, C. M., Huang, Y. S., Chen, C., & Tu, K. N. (2013). Eliminate Kirkendall voids in solder reactions on nanotwinned copper. *Scripta Materialia*, 68(5), 241-244.
26. Gusak, A., Zaporozhets, T., & Janczak-Rusch, J. (2017). Kinetic pinning versus capillary pinning of voids at the moving interface during reactive diffusion. *Philosophical Magazine Letters*, 97(1), 1-10.
27. Panchenko, I., Croes, K., De Wolf, I., De Messemaeker, J., Beyne, E., & Wolter, K. J. (2014). Degradation of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallic compound by pore formation in solid-liquid interdiffusion Cu/Sn microbump interconnects. *Microelectronic engineering*, 117, 26-34.
28. Gusak, A. M., Chen, C., & Tu, K. N. (2016). Flux-driven cellular precipitation in open system to form porous Cu<sub>3</sub>Sn. *Philosophical Magazine*, 96(13), 1318-1331.
29. Tu, K. N., & Gusak, A. M. (2018). A comparison between complete and incomplete cellular precipitations. *Scripta Materialia*, 146, 133-135.
30. Van Dal, M. J. H., Gusak, A. M., Cserhádi, C., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2001). Microstructural stability of the Kirkendall plane in solid-state diffusion. *Physical review letters*, 86(15), 3352.
31. Van Dal, M. J. H., Gusak, A. M., Cserhádi, C., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2002). Spatio-temporal instabilities of the Kirkendall marker planes during interdiffusion in  $\beta'$ -AuZn. *Philosophical magazine A*, 82(5), 943-954.
32. Kodentsov, A. A., Paul, A., Van Dal, M. J. H., Cserhádi, C., Gusak, A. M., & Van Loo, F. J. J. (2008). On the spatial stability and bifurcation of the Kirkendall plane during solid-state interdiffusion. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 33(3-4), 210-233.

## РОЗДІЛ 2 ДИFUЗІЙНА КОНКУРЕНЦІЯ ФАЗ – ОСНОВНІ УЯВЛЕННЯ

(А. М. Гусак)

У 1981 році автором розділу (АМГ) разом з К.П. Гуровим була запропонована дуже спрощена (як ми бачимо це сьогодні) модель конкуренції проміжних фаз при реакційній дифузії, у якій вперше була підкреслена можливість дифузійного пригнічення зародків деяких проміжних фаз сусідами, які швидко ростуть. Зокрема, були отримані критерії пригнічення/росту фаз на стадії зародкоутворення, алгоритм визначення послідовності фазоутворення і алгоритм визначення часів дифузійного пригнічення кожної проміжної фази. У 1989 році нами була вперше запропонована нова геометрична модель дифузійної взаємодії у порошкових сумішах – модель розділеної пари. Ідея дифузійної конкуренції відразу ж була випробувана для цієї моделі.

### 2.1. Стандартна модель і проблема аномалій

Реакційна дифузія (утворення і ріст прошарків проміжних фаз в дифузійній зоні внаслідок взаємної дифузії компонентів через ці прошарки) є типовим прикладом твердофазних реакцій. Відмінність від реакцій, скажімо, у газовій фазі, полягає в тому, що продуктом реакції є не окремі молекули, а зразу кристал (як правило, полікристали) проміжної фази, який залишається на місці реакції і стає бар'єром для подальшого її протікання. Для продовження реакції (якщо вона вигідна термодинамічно) атомам необхідно продифундувати через новоутворені фазові прошарки і вступити в реакцію на одній із новоутворених міжфазних границь. Чим товщі прошарки, тим більше часу потрібно для дифузії, тим повільніше іде реакція. Отже, навіть при достатній кількості реагентів швидкість росту фаз мусить зменшуватись із часом. Ще з 20-х років 20-го сторіччя відомо, що при реакційній дифузії в умовах достатньо високої температури ріст фазових прошарків підкоряється параболічному закону. Коротко нагадаємо стандартну модель кінетики росту проміжних фаз у дифузійній парі.

Розглянемо спочатку випадок росту однієї фази 1 з вузьким концентраційним інтервалом  $\Delta C = C_R - C_L \ll 1$  при відпалі пари зразків із взаємно майже нерозчинних матеріалів А, В (нехай компонент

А ліворуч, В – праворуч). Отже, будемо нехтувати потоками взаємної дифузії в вихідних компонентах дифузійної пари. Тим самим вважаємо, що всі атоми А, які «додифундували» до границі 1/В, вступають в реакцію з атомами В і далі не йдуть, дорошуючи фазу «праворуч». Аналогічно, атоми В, які «додифундували» до границі А/1, вступають в реакцію з А і дорошують фазу «ліворуч». Знехтуємо зміною мольних об'ємів при утворенні інтерметаліда й тим самим із самого початку відкинемо ефекти, пов'язані з напругами, що виникають на границях фаз. Крім того, будемо вважати, що виконується умова сталості дифузійного потоку по товщині фази. Іншими словами, розподіл компонентів у фазовому прошарку є квазістаціонарним. Це припущення можна довести (що і було зроблено нами в [1]), але ще легше зрозуміти «на пальцях». Дійсно, оскільки інтервал гомогенності проміжної фази вузький (занадто великі відхилення від стехіометричного складу енергетично не вигідні), концентрації просто «нікуди подітись» і вона залишається у всьому фазовому прошарку майже постійною (близькою до стехіометрії). Тому похідна по часу від концентрації мала, а значить, близька до нуля і дивергенція потоку. В одновимірному випадку (дифузійна пара) дивергенція рівна просто похідній по координаті дифузії. Рівність похідної нулю означає, що густина потоку майже однакова по всій товщині фазового прошарку. Це означає, що добуток коефіцієнта взаємної дифузії на градієнт концентрації всередині фази всюди майже однаковий. Однак, це не означає, що всюди однаковим всередині фазового прошарку є градієнт концентрації, оскільки коефіцієнт взаємної дифузії може суттєво змінюватись навіть при малих відхиленнях від стехіометрії (особливо у фазах типу В2 – наприклад, NiAl). Тому просто сказати (як часто кажуть і пишуть), що профіль концентрації всередині фази лінійний – це, взагалі кажучи, невірно. Зробимо елементарні перетворення. А саме, якщо якась величина постійна, то її можна не лише виносити за знак інтегралу, але і вносити, що ми і зробимо:

$$\Omega J = -\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \approx const \equiv -\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\int_{x_L}^{x_R} dx}{\int_{x_L}^{x_R} dx} = -\frac{\int_{x_L}^{x_R} \tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} dx}{\int_{x_L}^{x_R} dx} = -\frac{\int_{C_L}^{C_R} \tilde{D} dC}{x_R - x_L} \quad (2.1.1)$$

Величина  $\int_{C_L}^{C_R} \tilde{D} dC$  називається інтегральним коефіцієнтом

Вагнера і часто записується у вигляді

$$\int_{C_L}^{C_R} \tilde{D} dC = D_1 \Delta C_1, \quad (2.1.2)$$

де  $D_1 \equiv \frac{\int_{C_L}^{C_R} \tilde{D} dC}{\Delta C_1}$  – середній по фазі ефективний коефіцієнт дифузії. Ми ще

не раз пересвідчимось, що, як правило, кінетика твердофазних реакцій визначається не окремо коефіцієнтом дифузії і окремо шириною області гомогенності, а завжди їхнім добутком (тобто інтегральним коефіцієнтом). Це добре, оскільки ширина області гомогенності багатьох фаз настильки вузька, що її практично неможливо експериментально виміряти. Інтегральний коефіцієнт Вагнера можна перетворити, використовуючи співвідношення Даркена, що виражає коефіцієнт взаємної дифузії в бінарній системі через коефіцієнти дифузії мічених атомів компонентів і через другу похідну від потенціалу Гіббса (на один атом)  $g$  по концентрації:

$$\tilde{D} = (CD_A^* + (1-C)D_B^*) \frac{C(1-C)}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial C^2}. \quad (2.1.3)$$

Підстановка цього виразу в інтегральний коефіцієнт Вагнера, з урахуванням малої ширини області гомогенності фази, дає:

$$\begin{aligned} \int_{C_L}^{C_R} \tilde{D}(C) dC &= \overline{D_1^*} \frac{C_1(1-C_1)}{kT} \left( \frac{\partial g}{\partial C} \Big|_{1,B} - \frac{\partial g}{\partial C} \Big|_{A,1} \right) \cong \\ &\cong \overline{D_1^*} \frac{C_1(1-C_1)}{kT} \left( \frac{g_B - g_1}{1-C_1} - \frac{g_1 - g_A}{C_i - 0} \right) = \overline{D_1^*} \frac{\Delta g_1(A+B \rightarrow 1)}{kT} \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

Тут  $\overline{D_i^*}$  – усереднений по фазі коефіцієнт дифузії мічених атомів  $\overline{D_1^*} \equiv C_1 \overline{D_A^*} + (1-C_1) \overline{D_B^*}$ ,  $\Delta g_1(A, B \rightarrow 1)$  – термодинамічний стимул (на один атом) утворення фази 1 із А і В.

Таким чином, швидкість росту єдиної проміжної фази визначається лише рухливістю атомів у ній (коефіцієнтами дифузії мічених атомів) і термодинамічним стимулом її утворення. Як бачимо, «невловимий» інтервал гомогенності для прогнозування кінетики росту фази сам по собі не потрібен.

Таким чином, добуток густини потоку компонента В через прошарок фази на атомний об'єм (тобто густина потоку об'єму, що переноситься атомами В) рівна



$$\Omega J_B = -\frac{\int_{C_L}^{C_R} \tilde{D} dC}{\Delta x_1} = -\frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} \quad (2.1.5)$$

Як відомо, швидкість руху міжфазної границі рівна відношенню стрибка потоків на цій границі до стрибка концентрацій. Потоки в вихідних компонентах ми прийняли нульовими (мала розчинність). Тому умови балансу потоків на границях фаз приводять до наступних двох диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} (1-C_R) \frac{dx_R}{dt} &= \frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} \\ C_L \frac{dx_L}{dt} &= -\frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

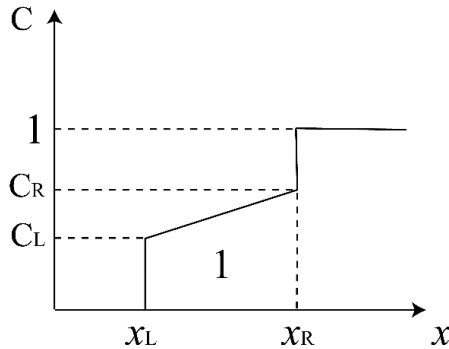


Рис. 2.1.1. Концентраційний профіль при рості однієї фази між нерозчинними компонентами.

З цих рівнянь легко вивести диференціальне рівняння для товщини фази  $\Delta x(t)$ :

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{a}{\Delta x(t)}, \quad (2.1.7)$$

де

$$a = \frac{1-\Delta C_1}{(1-C_R)C_L} D_1 \Delta C_1 \approx \frac{D_1 \Delta C_1}{C_1(1-C_1)}. \quad (2.1.8)$$

Це і дає знаменитий параболічний закон росту фаз

$$(\Delta x)^2 = (\Delta x_0)^2 + \frac{2D_1 \Delta C_1}{C_1(1-C_1)} t. \quad (2.1.9)$$

Якщо товщина прошарку вже значно більше початкової (тобто товщини зразу після зародкоутворення і латерального росту з утворенням первинного суцільного прошарку), то

$$\Delta x \approx \sqrt{\frac{2D_1\Delta C_1}{C_1(1-C_1)}} t. \quad (2.1.10)$$

Розглянемо тепер випадок, коли між нерозчинними один в одному матеріалами ростуть дві фази 1 і 2.

Знову прийнемо припущення сталості потоків по товщині кожної з фаз:

$$\Omega J_B^{(1)} = -\frac{D_1\Delta C_1}{\Delta x_1}; \Omega J_B^{(2)} = -\frac{D_2\Delta C_2}{\Delta x_2} \quad (2.1.11)$$

Рівняння балансу числа часток на границях фаз мають вигляд:

$$\begin{aligned} (1-C_R^{(2)}) \frac{dx_{2R}}{dt} &= \frac{D_2\Delta C_2}{\Delta x_2}, \\ (C_L^{(2)}-C_R^{(1)}) \frac{dx_{2L}}{dt} &= -\frac{D_2\Delta C_2}{\Delta x_2} + \frac{D_1\Delta C_1}{\Delta x_1}, \\ (C_L^{(1)}-0) \frac{dx_{1L}}{dt} &= -\frac{D_1\Delta C_1}{\Delta x_1}. \end{aligned} \quad (2.1.12)$$

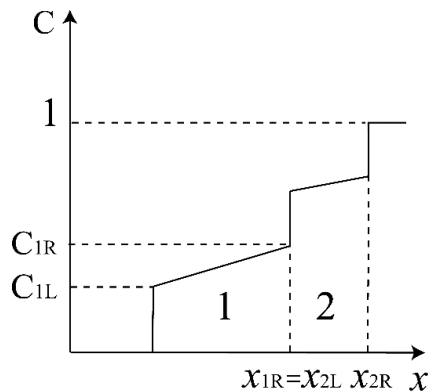


Рис. 2.1.2. Концентраційний профіль при рості двох фаз між нерозчинними компонентами.

З рівнянь (1.1.12) неважко одержати систему диференціальних рівнянь для товщин фаз:

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta x_1}{dt} &= a_{11} \frac{D_1\Delta C_1}{\Delta x_1} + a_{12} \frac{D_2\Delta C_2}{\Delta x_2} \\ \frac{d\Delta x_2}{dt} &= a_{21} \frac{D_1\Delta C_1}{\Delta x_1} + a_{22} \frac{D_2\Delta C_2}{\Delta x_2}\end{aligned}\quad (2.1.13)$$

Тут

$$a_{ik} = \begin{pmatrix} \frac{C^{(2)}}{C^{(1)}} & -1 \\ -1 & \frac{1-C^{(1)}}{1-C^{(2)}} \end{pmatrix} \frac{1}{C^{(2)} - C^{(1)}} \quad (2.1.14)$$

Неважко пересвідчитись, що система рівнянь (1.1.13) теж має параболічні розв'язки,  $\Delta x_1 = k_1 t^{1/2}$ ,  $\Delta x_2 = k_2 t^{1/2}$ , однак вирази для констант параболічного росту  $k_1$ ,  $k_2$  не такі елегантні, як у рівнянні (1.1.10) для росту однієї фази:

$$\begin{aligned}\left. \begin{aligned}\frac{k_1}{2} &= a_{11} \frac{D_1\Delta C_1}{k_1} + a_{12} \frac{D_2\Delta C_2}{k_2} \\ \frac{k_2}{2} &= a_{21} \frac{D_1\Delta C_1}{k_1} + a_{22} \frac{D_2\Delta C_2}{k_2}\end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \frac{a_{21}D_1\Delta C_1 \frac{k_2}{k_1} + a_{22}D_2\Delta C_2}{a_{11}D_1\Delta C_1 \frac{k_2}{k_1} + a_{12}D_2\Delta C_2} \Rightarrow \\ \Rightarrow a_{11}D_1\Delta C_1 \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 + (a_{12}D_2\Delta C_2 - a_{21}D_1\Delta C_1) \frac{k_2}{k_1} - a_{22}D_2\Delta C_2 = 0 \\ z \equiv \frac{k_2}{k_1} = \frac{\sqrt{(a_{12}D_2\Delta C_2 - a_{21}D_1\Delta C_1)^2 - 4 \cdot a_{11}a_{22}D_1\Delta C_1 D_2\Delta C_2}}{2a_{11}D_1\Delta C_1} \\ k_1 = \sqrt{2a_{11}D_1\Delta C_1 + \frac{2a_{12}D_2\Delta C_2}{z}} \\ k_2 = \sqrt{2a_{22}D_2\Delta C_2 + a_{21}D_1\Delta C_1 \cdot z}\end{aligned}$$

Абсолютно так же отримуються базові рівняння для будь якої кількості фазових прошарків, які ростуть одночасно. Однак, якраз із цією одночасністю і пов'язані проблеми, що стали ключовими з розвитком технології виготовлення і експлуатації інтегральних схем у 70-х і 80-х роках.

У 80-х роках з'явилися роботи [2, 3], у яких пропонувалась «нова» теорія твердофазних реакцій і відкидалась «стара» дифузійна теорія. Зокрема, одним із головних недоліків дифузійної теорії у цих роботах вважалось те, що вона не пояснювала (а) невідповідності спостережуваного фазового складу дифузійної зони рівноважній діаграмі станів, (б) порушення параболічного закону росту фазових

шарів. Однак за кілька років до робіт [2, 3] з'явилися наші роботи [4, 5], де зазначені факти отримали пояснення.

У [2, 3] висловлювався докір дифузійній теорії у тому, що вона недостатньо враховує «хімічні явища» у «хімічному процесі», маючи на увазі реакції на границях шарів. Тут необхідно уточнити проблему. Реакції у дифузійній зоні при утворенні і рості фазових шарів можна розділити на два типи:

1. Реакції першого типу – це утворення зародків нових фаз у зоні контакту в результаті гетерофазових флуктуацій в умовах градієнтів хімпотенціалів і концентрацій;

2. Реакції другого типу – це «реакції» на рухомій границі вже існуючих фаз, що зводяться до трьох послідовних кроків: відрив атомів від решітки однієї фази (I), перехід через міжфазну границю (II) і приєднання до решітки іншої фази (III). Саме реакції другого типу зазвичай явно або неявно мають на увазі при врахуванні «скінченної швидкості реакцій» або «граничної кінетики» [6-9]. Їх вплив на кінетику процесу має зміст розглядати лише в тому випадку, якщо стадія «реакції» є лімітуючою, тобто характерний час відриву, переходу і приєднання атомів більший або хоча б співрозмірний з часом дифузійної доставки атомів обох сортів на міжфазну границю.

Навряд чи можна собі уявляти перехід через міжфазну границю як прямий безпосередній стрибок із решітки однієї фази (нехай для конкретності однієї з материнських) до решітки іншої фази (яка росте). Адже на будь-якій реальній поверхні є місця більш і менш сприятливі для приєднання. Тоді час переходу зводиться до часу блукань вздовж інтерфейсу у пошуку «сприятливого місця» (зернограничної дислокації

і т.п.):  $\tau_1 \sim \frac{d^2}{D_\Gamma}$ , де  $d$  – декілька міжатомних відстаней або десятків

міжатомних відстаней,  $D_\Gamma$  – коефіцієнт дифузії вздовж міжфазної границі. Час приєднання очевидно менше часу пошуку:  $\tau_3 \ll \tau_2$ . Щодо часу відриву  $\tau_1$  від материнської фази, то тут можуть бути варіанти: якщо материнська фаза тугоплавка, то час відриву від неї може бути досить довгим. В усякому разі, цей час не більше за час дифузійного стрибка всередині цієї материнської фаз:  $\tau_1 < a^2 / D_{parent}$  ( $a$  – міжатомна відстань).

Характерний час переносу через фазовий прошарок може бути оцінений так:

$$\tau_{диф} \sim \frac{\Delta x}{v} \sim \frac{\Delta x}{\frac{D\Delta C}{\Delta x}} \sim \frac{\Delta x^2}{D\Delta C},$$

( $D\Delta C$  – інтегральний коефіцієнт дифузії Вагнера у фазовому прошарку). Гранична кінетика є лімітуючою при умові  $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 > \tau_{диф}$ , тобто при  $(\Delta x)^2 < (a^2 / D_{parent} + d^2 / D_\Gamma) \times D\Delta C$ .

Згідно співвідношенню (2.1.4),  $D\Delta C \sim D^* \frac{\Delta g}{kT}$ , де  $D^*$  – комбінація

коефіцієнтів самодифузії компонентів у фазі. Якщо на міжфазній границі немає окисної плівки або іншого бар'єрного шару, то, як відомо  $D^*/D_\Gamma \ll 1$ . Отже, (враховуючи, що  $d$  складає максимум декілька десятків міжатомних відстаней) вклад другого доданку у товщину фазового шару  $\Delta x^*$ , при якому відбувається перехід від граничної кінетики до дифузійного режиму, не перевищує міжатомної відстані. Вклад першого доданку (час відриву від решітки тугоплавкого компоненту з переходом до інтерфейсного прошарку або зразу до іншої сторони інтерфейсу), в принципі, може бути суттєвим, якщо  $D\Delta C / D_{parent} \gg 1$ .

Очевидно, ситуація кардинально змінюється при твердофазній реакції між твердим тілом і газом. У цьому випадку можна досягнути режиму граничної кінетики (і лінійного росту фази) зменшенням парціального тиску реагенту в газовому середовищі й відповідно притоку атомів на поверхню.

У зоні ж контакту твердих тіл граничну кінетику, пов'язану з реакціями другого типу, можна очікувати тільки за наявності окисних плівок або інших бар'єрних шарів на міжфазних границях. У [10,11] пропонуються ще дві цікавих можливих причини тривалої стадії лінійного росту. Перша з них пов'язана з обмеженою потужністю міжфазних границь як джерел-стоків вакансій і з відповідним внеском нерівноважних вакансій [10]. Друга можлива причина пов'язана з сильною (експоненційною) залежністю коефіцієнтів дифузії від концентрації, або іншими словами – з великою дифузійною асиметрією, яка зазвичай є наслідком суттєвої різниці температур плавлення реагуючих компонентів та нелінійністю дифузії при великих концентраційних градієнтах [11].

В інших випадках режим росту фазових шарів буде дифузійним з самого початку, якщо під початком розуміти вже утворений шар здатних до дифузійного росту зародків нової фази. Поки що будемо користуватися моделлю, відповідно до якої критичні зародки всіх дозволених діаграмою стану фаз виникають одразу (модель нелімітованого зародкоутворення). Відомо, що ріст нової фази із зародка термодинамічно вигідний тільки тоді, коли розмір зародка перевищує деяку критичну величину  $l_{cr}$ , яка визначається з умови екстремальності

термодинамічного потенціалу Гіббса. В однокомпонентній речовині екстремальність виражається просто рівністю нулю похідної  $G$  по розміру зародка:  $\left. \frac{\partial G}{\partial R} \right|_{l_{cr}} = 0$ . Поки що для нас важливим є сам факт

існування критичного розміру зародка, такого, що при  $l < l_{cr}$  він стає нестійким відносно розпаду.

Припускаємо, що в початковий період у результаті гетерофазних флуктуацій виникають послідовні шари критичних зародків усіх фаз, дозволених діаграмою станів. Суттєво, що зародки виникають у полі градієнтів хімічних потенціалів, так що з самого початку існують скінченні перепади  $\Delta\mu$  по товщині кожного шару. Градієнти хімічних потенціалів усередині зародків спричиняють дифузійні потоки через них. Внаслідок різних інтегральних коефіцієнтів Вагнера у фазах і різних товщин фазових прошарків густини потоків у них різні. Стрибки дифузійних потоків на міжфазних границях призводять до руху цих границь: якщо до міжфазної границі 1–2 з боку фази 1 підводиться більше атомів А, ніж забирається фазою 2, то міжфазна границя буде зміщуватися – фаза 1 буде рости за рахунок фази 2. При цьому прошарки зародків вступають у дифузійну взаємодію. Результат цієї взаємодії різний для різних фаз і залежить від дифузійних характеристик усіх фаз на діаграмі станів. Ті фази, для яких  $\left. \frac{d\Delta x}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$ , починають рости і

виростають до спостережуваних фазових шарів. Зародки тих фаз, для яких  $\left. \frac{d\Delta x}{dt} \right|_{l_{cr}} < 0$ , зменшуються, стають докритичними і розпадаються.

На їх місці з'являються нові, на які чекає така ж доля: вони «висмоктуються» сусідніми фазами («вампірами»), які швидко ростуть. Ріст таких фаз пригнічений, вони присутні в зоні контакту лише «віртуально», у вигляді зародків, що виникають і відразу розсмоктуються та розпадаються. Це пояснює невідповідність фазового складу зони діаграмі станів. У наступному параграфі будуть отримані критерії пригнічення і росту для найпростіших випадків.

Але пригнічення фаз, як буде показано в 2.3, триває тільки скінченний час (хоча, може бути, і дуже довгий). Коли зростаючі фази досягнуть певної товщини і потоки через них  $-D\Delta C/\Delta x$  зменшаться в

достатній мірі, величина  $\left. \frac{d\Delta x}{dt} \right|_{l_{cr}}$  для пригніченої до того фази стає

додатною, так що вона також починає рости. Час пригнічення зародків фази фактично є її інкубаційним часом (якщо не враховувати час

виникнення самих зародків). Приклади обчислення наведені в параграфі 2.3.

Таким чином, у нашій моделі показано, що за відсутності зовнішніх впливів у необмеженій дифузійній парі, зрештою, повинні вирости всі фази, дозволені діаграмою станів (це не стосується тонких плівок). У [2, 3] стверджується, що завжди росте тільки дуже невелика частина з числа фаз, дозволених діаграмою станів. Висновок цей невірний. Дійсно, в експериментах за традиційні проміжки часу дослідження з'являються не всі фази, що знаходить пояснення у нашій моделі. Але при дуже великих часах повинні з'явитися й інші фази [12-19].

Коли фаза, яка раніше пригнічувалася, починає рости, вона забирає на своє «будівництво» частину матеріалу, який у іншому випадку пішов би на розширення інших шарів. Це означає, що в моменти початку росту фаз, що пригнічувалися, кінетика росту інших фаз має особливості. Вони коротко проаналізовані в [4].

Уся описана вище картина представляється досить логічною. Однак природа не зобов'язана дотримуватися нашої логіки. Цілком реальною може виявитися ситуація, коли з ряду причин утруднений не ріст фаз із зародків, а саме утворення зародків деяких фаз. У той же час може виявитися полегшеною поява зародків метастабільних фаз, які при цьому почнуть рости і пригнічувати зародки «законних» стабільних фаз, що з'явилися пізніше. Умови ж появи зародків цих стабільних фаз залежать від того, які фази перебувають по сусідству і таким чином є «материнськими». В результаті вся картина твердофазної хімічної взаємодії різко ускладнюється і виявляється сильно залежною від ряду випадкових факторів на початковій стадії контакту. Аналізу різноманіття факторів, що лімітують зародкоутворення в умовах градієнтів концентрації і з урахуванням метастабільних фаз, присвячені багато наших статей, які узагальнені в монографіях [19, 20].

## **2.2. Критерії пригнічення і росту фаз (наближення нелімітованого зародкоутворення)**

Розглянемо початкову стадію фазоутворення при відпалі дифузійної пари А-В, вважаючи, що на діаграмі станів є дві проміжні фази 1 ( $C_1, C_1 + \Delta C_1$ ) та 2 ( $C_2, C_2 + \Delta C_2$ ), а розчинністю В в А і А в В можна знехтувати. Концентраційний профіль можна уявити по Рис. 2.1.2 із попереднього параграфа.

Тоді рівняння дифузійної взаємодії між фазами мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
(C_1 - 0) \frac{dx_{A1}}{dt} &= - \frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} \\
(C_2 - C_1) \frac{dx_{12}}{dt} &= \frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} - \frac{D_2 \Delta C_2}{\Delta x_2} \\
(1 - C_2) \frac{dx_{2B}}{dt} &= \frac{D_2 \Delta C_2}{\Delta x_2}.
\end{aligned} \tag{2.2.1}$$

Відповідно до прийнятої нами спрощеної моделі на самій початковій стадії відпалу в зоні контакту з'являються шари критичних зародків обох фаз. З (2.2.1) слідують рівняння для товщин фаз  $\Delta x_1 = x_{12} - x_1$ ,  $\Delta x_2 = x_{2B} - x_{12}$ :

$$\begin{aligned}
\frac{d\Delta x_1}{dt} &= \frac{1}{C_2 - C_1} \left( \frac{C_2}{C_1} \frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} - \frac{D_2 \Delta C_2}{\Delta x_2} \right) \\
\frac{d\Delta x_2}{dt} &= \frac{1}{C_2 - C_1} \left( - \frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} + \frac{1 - C_1}{1 - C_2} \frac{D_2 \Delta C_2}{\Delta x_2} \right).
\end{aligned} \tag{2.2.2}$$

Нескладний аналіз рівностей (2.2.2) показує, що доля фаз визначається величиною безрозмірного параметра

$$r = \frac{D_1 \Delta C_1}{D_2 \Delta C_2} \frac{l_{cr}^{(2)}}{l_{cr}^{(1)}}.$$

1. При  $r < \frac{C_1}{C_2}$  отримуємо:  $\left. \frac{d\Delta x_1}{dt} \right|_{l_{cr}} < 0$ ,  $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$ , тобто

фазовий шар 2 росте із самого початку, пригнічуючи ріст зародків фази 1 (фаза 2 – «вампір»)

2. При  $\frac{C_1}{C_2} < r < \frac{1 - C_1}{1 - C_2}$  отримуємо:  $\left. \frac{d\Delta x_1}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$ ,  $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$ ,

тобто із самого початку ростуть обидва фазові шари.

3. При  $r > \frac{1 - C_1}{1 - C_2}$  отримуємо:  $\left. \frac{d\Delta x_1}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$ ,  $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}} < 0$ , тобто

фазовий шар 1 росте із самого початку, пригнічуючи ріст зародків фази 2 (фаза 1 – «вампір»).

Таким чином, отримано критерій придушення і росту фаз на початковій стадії для системи А-1-2-В; його зручно зобразити на діаграмі (див. Рис. 2.2.1). Цифри позначають ті фази, які ростуть із самого початку.

Аналогічно можна отримати критерій пригнічення і росту для випадку трьох проміжних фаз між взаємно нерозчинними А і В. Відповідне графічне представлення критерію подано на Рис. 2.2.2.



Стрілки позначають послідовність зміни фазового складу дифузійної зони.

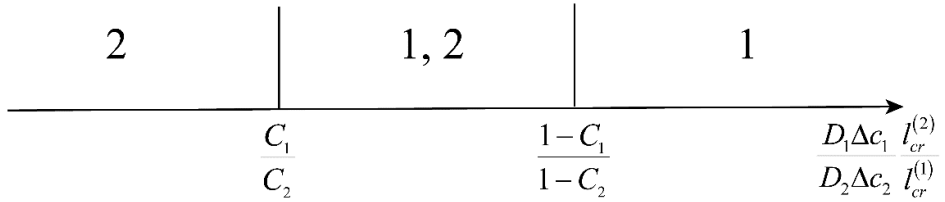


Рис. 2.2.1. Критерій пригнічення і росту для двох проміжних фаз.

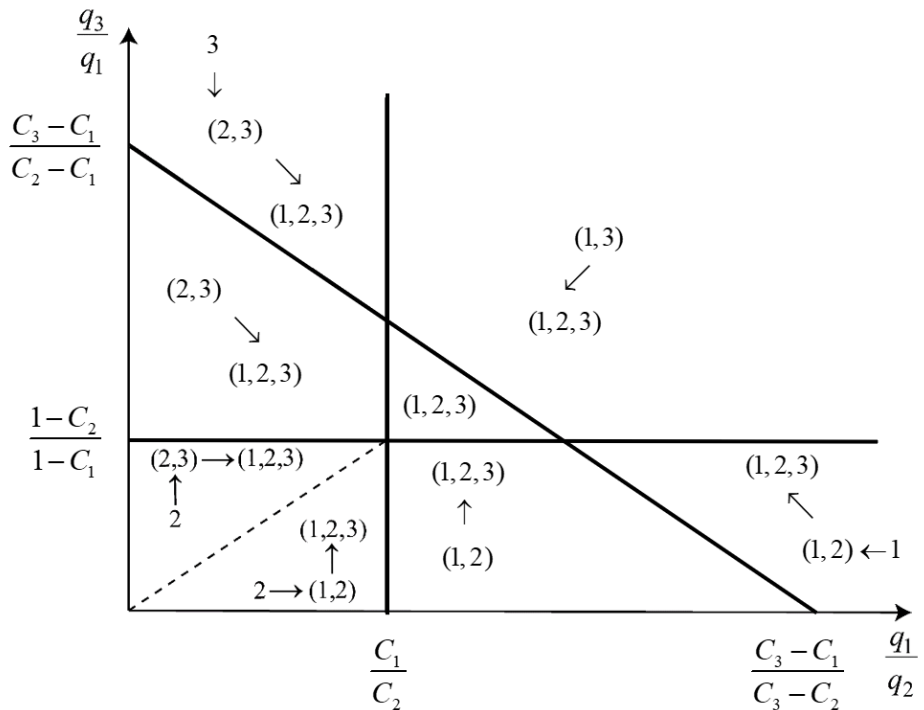


Рис. 2.2.2. Критерій пригнічення росту – випадок трьох проміжних фаз.

### 2.3. Інкубаційний час

Як уже сказано в параграфі 2.1, пригнічення фаз не може тривати вічно. Розглянемо дифузійну пару А-В у випадку  $r > (1 - C_1)/(1 - C_2)$ , коли у початковий період часу зародки фази 2 «висмоктуються»

зростаючою фазою 1. Незавжно перекопатися, що ріст єдиної фази 1 між нерозчинними А і В відбувається за законом

$$\Delta x_1 = \left( \frac{2D_1\Delta C_1}{C_1(1-C_1)} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.3.1)$$

При цьому на границі зростаючої фази 1 і В весь час виникають критичні зародки фази 2. З урахуванням (2.2.2) швидкість  $d\Delta x_2/dt$  для цих зародків визначається рівністю

$$\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}} = \frac{1}{C_2 - C_1} \left( -\frac{D_1\Delta C_1}{\Delta x_1} + \frac{1-C_1}{1-C_2} \frac{D_2\Delta C_2}{l_{cr}^{(2)}} \right). \quad (2.3.2)$$

Внаслідок збільшення товщини  $\Delta x_1$  настане момент, коли величина  $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}}$  пройде через нуль і стане позитивною, тобто фаза 2

перестане пригнічуватися. Це відбудеться при

$$\Delta x_1 = \frac{1-C_2}{1-C_1} \frac{D_1\Delta C_1}{D_2\Delta C_2} l_{cr}^{(2)}, \quad (2.3.3)$$

тобто, згідно з (2.3.1), у момент часу

$$\tau_2 = \frac{C_1(1-C_2)^2}{2(1-C_1)} \frac{D_1\Delta C_1}{(D_2\Delta C_2)^2} \left( l_{cr}^{(2)} \right)^2 \quad (2.3.4)$$

Час пригнічення  $\tau_2$  фази 2 природньо назвати інкубаційним часом, якщо не враховувати часу виникнення перших критичних зародків.

Якщо  $D_i\Delta C_i$  хоча б наближено задовольняють залежності Арреніуса  $\exp(-Q_i/kT)$ , то

$$\tau_2 \sim \exp\left( \frac{2Q_2 - Q_1}{kT} \right) \quad (2.3.5)$$

Можна очікувати, що  $Q_2 > Q_1/2$ , так що інкубаційний час повинен зменшуватися з ростом температури. Якщо все-таки  $Q_2 < Q_1/2$ , то бар'єри для стрибків атомів у фазі 2 набагато нижчі, ніж у фазі 1, так що при співрозмірних передекспоненційних множниках можна чекати, що дифузійна проникність фази 2 набагато більша, ніж фази 1,  $D_2\Delta C_2 \gg D_1\Delta C_1$ , і фаза 2 буде вже не пригніченою, а тією, що пригнічує («вампіром»), пригнічуватись буде фаза 1, а її інкубаційний час буде зменшуватися з ростом температури.

## 2.4. Чи можна сподіватися на винахідливість природи: Труднощі зародкоутворення. Концепція метаквазірівноваги

Досі ми вважали природу досить винахідливою, припускаючи, що вона завжди знайде способи здійснення (до того ж досить швидкого) гетерофазних флуктуацій при зародженні проміжних фаз. Однак, як зараз побачимо, бувають ситуації, коли час виникнення зародка проміжної фази може виявитися досить великим. Для простоти обмежимося поки що випадком однієї проміжної фази. Зазначимо, що тут можливі дві принципово різні ситуації, проілюстровані на Рис. 2.4.1а і Рис. 2.4.1б.

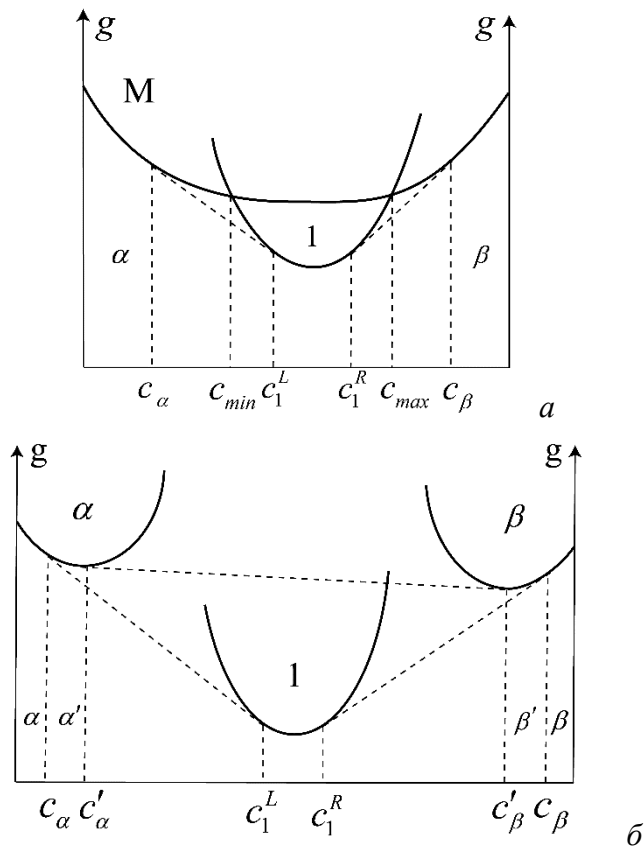


Рис. 2.4.1. Залежність потенціалу Гіббса від складу: (а) випадок повної взаємної розчинності у метастабільному стані; (б) випадок обмеженої взаємної розчинності.

У ситуації (а) в усьому інтервалі концентрацій існує метастабільний твердий розчин М і можлива проміжна фаза 1

(наприклад, упорядкований розчин), що термодинамічно більш вигідний у певному інтервалі концентрацій. Важливо, що при відпалі пари А-В решітка фази М існує з самого початку, а решітки 1 немає. До флуктуаційного зародження нової решітки система «не підозрює» про більш вигідну фазу 1 і взаємна дифузія протікає в рамках єдиної метастабільної фази М як звичайний квазірівноважний процес (кожен фізично малий об'єм встигає зреласувати до «рівноважного» стану раніше, ніж помітно зміниться його склад). Оскільки локальна релаксація йде не до істинно рівноважних фаз  $\alpha$ , 1,  $\beta$ , а до метастабільної фази М, то й процес цей ми назвемо метаквазірівноважним. Як показано в наступному параграфі 2.5, навіть якщо не враховувати час, необхідний для перебудови решітки, для успішного зародкоутворення необхідна концентраційна підготовка протягом часу  $\tau_1 \sim l_{cr}^2 / D_M (\Delta C_m)^2$ , де  $R$  – розмір життєздатного зародка нової фази,  $D_M$  – коефіцієнт взаємної дифузії у «батьківській» фазі М,  $\Delta C_m$  – інтервал концентрацій, у якому фаза 1 вигідніша, ніж фаза М. При малому  $D_M$  або  $\Delta C_m$ , час  $\tau_1$  може виявитися більшим. Типові значення  $l_{cr} \sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ,  $\Delta C_m \sim 10^{-2}$ . Якщо  $D_M \sim 10^{-17} \text{ м}^2 / \text{с}$ , то  $\tau_1 \sim 4 \cdot 10^3 \text{ с} \sim 1 \text{ год}$ .

Ще складнішим є зародкоутворення в ситуації (б). У цьому випадку решітки фаз  $\alpha$  і  $\beta$  не переходять неперервним чином одна в іншу і «концентраційна підготовка», тобто створення шляхом взаємної дифузії ділянки  $\Delta x$  з концентраціями  $(C_1^L, C_1^R)$ , у якій потім залишається тільки «перешикувати» решітку, взагалі неможлива.

Дійсно, до виникнення зародків фази 1 система «не знає» про її існування і змушена встановлювати квазірівновагу між наявними з самого початку фазами  $\alpha$  і  $\beta$ . Це означає, що на рухомій міжфазній границі після початкового кінетичного періоду встановляться локально квазірівноважні граничні концентрації  $C'_\alpha$  і  $C'_\beta$ , що визначаються загальною дотичною до кривих  $g_\alpha(C)$  і  $g_\beta(C)$ . Ця квазірівновага не істинна (тому що не враховує фазу 1, яка не встигла з'явитися), але від цього не менш стійка. Ми знову назвемо її метаквазірівновагою. Важливо, що процес взаємної дифузії при цьому ніколи не створить областей з концентраціями від  $C'_\alpha$  до  $C'_\beta$ , у тому числі й  $(C_1, C_1 + \Delta C_1)$ , що відповідають проміжній фазі. Виходить, на перший погляд, парадоксальна ситуація – законна фаза 1 не може зародитися, незважаючи на всю свою термодинамічну вигідність.

У рамках «рафінованого», бездефектного підходу можна запропонувати лише наступний шлях: утворені в процесі «метаквазірівноважної» дифузії області з концентраціями від  $C_\alpha$  до  $C'_\alpha$  і від  $C'_\beta$  до  $C_\beta$  є відносно нестійкими і повинні зрештою розпадатися:  $\alpha'$  на  $\alpha+1$ ,  $\beta'$  на  $\beta+1$ . При цьому проблема появи проміжних фаз при взаємній дифузії зводиться до проблеми розпаду пересичених твердих розчинів. Труднощі тут у тому, що концентраційні пересичення  $C'_\alpha - C_\alpha$  і  $C_\beta - C'_\beta$  можуть виявитися досить невеликими в порівнянні з необхідною для утворення нової фази різницею  $C_1^L - C'_\alpha$  або  $C'_\beta - C_1^R$ .

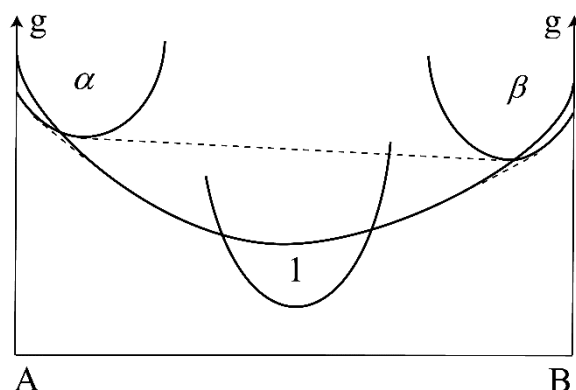


Рис. 2.4.2. Ілюстрація можливості виникнення проміжної фази 1 з обмежених твердих розчинів через проміжну стадію утворення аморфної фази з повною розчинністю.

Ймовірність концентраційної флуктуації у бінарній системі експоненційно залежить від квадрату величини концентраційної флуктуації:

$$W(\delta C) \sim \exp\left(-\frac{Ng''(\delta C)^2}{2kT}\right),$$

де  $g''$  – друга похідна по атомній концентрації від потенціалу Гіббса для тієї фази, у якій ця флуктуація відбувається,  $N$  – число атомів, залучених до концентраційної флуктуації.

Для систем з дуже малою розчинністю  $g_\alpha'' \sim kT/C_\alpha$ . При  $\delta C \sim 1/2$ ,  $N \sim 100$ ,  $C_\alpha \sim 10^{-2}$  отримуємо:  $W \sim \exp(-1250)$ . Навіть враховуючи, що такі флуктуації можуть відбуватися в кожному місці

інтерфейсу і багатократно з частотою порядку  $\frac{D_\alpha}{l_{cr}^2}$ ,  $l_{cr} \sim 10^{-9} \text{ м}$ , можна

переконатись, що концентраційна підготовка шляхом флуктуації в ситуації (б) при малій розчинності А і В вкрай малоймовірна. Проте, як відомо, фази таки з'являються в дифузійній зоні, отже, шляхи концентраційної підготовки якщо не для всіх, то для багатьох фаз природа знаходить.

Апріорно можемо припустити наступні можливості:

1. Виникнення на проміжному етапі метастабільної фази, (наприклад, аморфної), досить широкої по концентраціям, у якій і відбувається концентраційна підготовка. Для цього криві гіббсових потенціалів фаз повинні мати розміщення, показано на Рис. 2.4.2. Виникнення самої метастабільної фази полегшується, по-перше, більшим «перекриттям» її з  $\alpha$ ,  $\beta$  -фазами, а також можливістю зародження її внаслідок сегрегації на границях зерен або міжфазній границі.

2. Виникнення області з потрібними для проміжної фази концентраціями в результаті процесів типу «холодної гомогенізації», або дифузійно індукованої граничної (межової) міграції (ДІГМ або ДІММ – англ. DIGM), або дифузійно індукованої рекристалізації (ДІР, англ. DIR).

3. Виникнення концентраційно підготовлених областей у результаті сегрегації на границях зерен або інших дефектів.

4. Високий міжфазний натяг фаз  $\alpha$  і  $\beta$ , що призводить до того, що розмір критичного зародка проміжної фази не перевищує міжатомної відстані. Це, в усякому разі, справедливо за умови

$$\sigma_{\alpha\beta} > \sigma_{\alpha 1} + \sigma_{1\beta}$$

(див., наприклад, огляд F.d'Heurle [15]).

У цьому випадку потенціал Гіббса починає зменшуватися зі збільшенням розміру зародка від нульової товщини. У цьому випадку реальною є наступна ситуація: на міжфазній границі спочатку виникає двовимірний зародок поверхневої проміжної фази, до якого потім добудовуються атоми з об'єму фаз, так що двовимірний зародок неперервно переходить в об'ємний прошарок фази.

## 2.5. Пригнічення проміжної фази твердими розчинами

Інкубаційний час проміжних фаз при взаємній дифузії може бути обумовлений не лише дифузійним пригніченням їх зародків сусідніми фазами, але і необхідністю «концентраційної підготовки» поліморфного перетворення метастабільних утворень.

При твердофазних реакціях з утворенням і ростом шарів проміжних фаз у зоні контакту двох металів у багатьох випадках фазовий склад дифузійної зони неповний відносно діаграми станів. Як показано вище (див. також [4]), така невідповідність для масивних зразків є тимчасовою і пов'язана з дифузійним пригніченням критичних зародків деяких проміжних фаз сусідніми фазами, які швидко ростуть. Для випадку конкуренції двох або трьох інтерметалідів вище вже отримані критерії пригнічення і росту фаз, а для фаз, що пригнічуються, знайдений час, протягом якого їх зародки будуть пригнічуватися. Час пригнічення зародків фази і вважався її інкубаційним часом. При цьому передбачалося, що самі зародки з'являються (у результаті гетерофазних флуктуацій) у зоні контакту практично відразу. Це припущення не завжди коректне. Проаналізуємо тепер проблему інкубаційного часу з урахуванням скінченної швидкості виникнення зародків на прикладі єдиної проміжної фази 1 ( $C_1 < C < C_1 + \Delta C_1$ ) між твердими розчинами  $\alpha$  ( $0 < C < \Delta C_\alpha$ ) і  $\beta$  ( $1 - \Delta C_\beta < C < 1$ ).

### 2.5.1. Нелімітоване зародкоутворення

Отже, у результаті гетерофазних флуктуацій між фазами  $\alpha$  і  $\beta$  повинні виникати зародки проміжної фази 1. Існування зародка проміжної фази термодинамічно виправдано лише тоді, якщо його розмір перевищує критичну величину  $l_{cr}$ . У нашому випадку ситуація ускладнюється тим, що зародок утворюється в системі, яка не була однорідною з самого початку, тобто в умовах градієнтів хімічних потенціалів і концентрацій. Рушійна сила процесу при цьому пов'язана не з переохолодженням, а з концентраційним пересиченням (хоча, природно, між ними існує взаємозв'язок). Все це призводить до того, що зародки з самого початку неоднорідні за складом і при обчисленні точок екстремумів потенціалу Гіббса необхідно використати інтеграли типу  $\int_{x_L}^{x_R} g(C(x))S(x)dx$  з границями, що варіюються ( $S(x)$  – змінна січна площа зародка).

Крім того, необхідно враховувати, що при значних переохолодженнях (пересиченнях) поліморфні перетворення без зміни складу більш ймовірні внаслідок повільної дифузії атомів. Як бачимо, у загальному випадку задача складна і розглянута в нашій монографії [19]. Тут обмежимося випадком вузьких проміжних фаз, у яких потенціал Гіббса  $g(C)$  майже не змінюється в межах вузької області гомогенності

$\Delta C$  (хоча похідні  $\partial g / \partial C$  можуть змінюватися дуже сильно). У цьому випадку всі три види зародка зводяться до одного поняття критичного, що визначається з умови екстремальності термодинамічного потенціалу Гіббса системи із зародком.

Виникнення критичного зародка є умовою росту фази. Як відзначалося вище, на відміну від фазових перетворень у гомогенній системі, в нашому випадку зародки виникають у полі градієнта хімічних потенціалів. «Ліворуч» зародок прямує до рівноваги з фазою  $\alpha$ , «праворуч» – з фазою  $\beta$ . Тому через нього проходять дифузійні потоки. Стрибки дифузійних потоків на границях  $\alpha-1$  і  $1-\beta$  обумовлюють рух границь, тобто зміну розмірів зародка. Якщо при цьому критичний зародок зменшується  $\left( \frac{d\Delta x}{dt} \Big|_{l_{cr}} > 0 \right)$ , то фаза росте. Нехай  $D_\alpha, D_1, D_\beta$  – ефективні коефіцієнти дифузії у фазах  $\alpha, 1, \beta$ . Нехай зародки фази 1 утворюють шар товщиною  $\Delta x_1 = l_{cr}$  між  $\alpha$  і  $\beta$ . Вважаючи, що  $\Delta C_\alpha, \Delta C_1, \Delta C_\beta \ll 1$ , запишемо рівняння балансу потоків на рухомих границях фаз:

$$\begin{aligned} (C_1 - \Delta C_\alpha) \frac{dx_{\alpha 1}}{dt} &= \frac{D_\alpha \Delta C_\alpha}{\sqrt{\pi D_\alpha t}} - \frac{D_1 \Delta C_1}{l_{cr}} \\ (1 - \Delta C_\beta - C_1 - \Delta C_1) \frac{dx_{1\beta}}{dt} &= \frac{D_1 \Delta C_1}{l_{cr}} - \frac{D_\beta \Delta C_\beta}{\sqrt{\pi D_\beta t}} \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

(При порушенні умов малості  $\Delta C_\alpha, \Delta C_\beta$  рівняння (2.5.1) залишаються наближено справедливими). Для величини  $\Delta x_1 = x_{\beta 1} - x_{\alpha 1}$  отримуємо з рівнянь (2.5.1):

$$\frac{d\Delta x_1}{dt} \Big|_{l_{cr}} \cong \frac{1}{C_1(1-C_1)} \frac{D_1 \Delta C_1}{l_{cr}} - \frac{\left( \frac{\Delta C_\alpha}{C_1} \sqrt{D_\alpha} + \frac{\Delta C_\beta}{1-C_1} \sqrt{D_\beta} \right)}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.5.2)$$

Як слідує з виразу (2.5.2), величина  $(d\Delta x/dt)_{l_{cr}}$  стає додатною, а ріст фази 1 – дозволеним при

$$t > \tau_1 = \left[ \frac{\Delta C_\alpha (1-C_1) \sqrt{D_\alpha} + \Delta C_\beta C_1 \sqrt{D_\beta}}{D_1 \Delta C_1} \frac{l_{cr}}{\sqrt{\pi}} \right]^2 \quad (2.5.3)$$

Час пригнічення  $\tau_1$  росту фази 1 із зародків можна назвати інкубаційним часом, якщо знехтувати часом, необхідним для виникнення зародків.



## 2.5.2. Врахування скінченної швидкості утворення зародків

Можливі дві принципово різні ситуації, зображені на Рис. 2.4.1. Тут розглянемо детальніше ситуацію (а), коли фази  $\alpha$  і  $\beta$  мають однакову решітку і належать єдиному метастабільному утворенню твердого розчину. У цьому випадку до виникнення зародка фази 1 взаємна дифузія протікає як звичайний квазірівноважний процес в однофазній системі. Такого роду процеси в метастабільній системі ми домовилися називати метаквазірівноважними.

Аналізуючи графік на рисунку, можна припустити, що концентраційний інтервал метастабільного утворення між точками М і N (тобто  $C'_1$  й  $C'_1 + \Delta C'_1$ ) слугує вихідним «матеріалом» для утворення фази 1 шляхом поліморфного перетворення. Однак після появи зародка фази 1 ділянки з концентрацією  $\Delta C_\alpha - C_1$  і  $C_1 + \Delta C_1 - 1 - \Delta C_\beta$  виявляється нестабільним, за рівноважною діаграмою станів вони відповідають двофазним областям. Але за правилом фаз Гіббса в дифузійній зоні ці області не з'являються, вони йдуть на побудову початкового шару фази 1. Якщо для цього початкового шару виконуються умови непригнічення росту фази, то далі йде звичайний квазірівноважний процес росту шару фази за рахунок дифузійної взаємодії на його границях з твердими розчинами.

Таким чином, ми припускаємо наявність трьох етапів процесу:

- 1) виникнення метастабільного утворення, назвемо цю стадію «концентраційною» підготовкою;
- 2) поява і латеральне розростання зародків нової фази, зникнення нестабільних утворень і утворення за їх рахунок стабільного шару нової фази (за певних умов);
- 3) дифузійний ріст фази за рахунок взаємодії з твердими розчинами.

Наведемо оцінки тривалості першого етапу. Концентраційний профіль  $C(x)$  у метастабільному утворенні повинен стати настільки пологим, щоб на інтервал термодинамічно вигідних для фази 1 концентрацій  $(C_1, C_1 + \Delta C_1)$  припадала довжина, більша  $l_{cr}$  :  $x(C_1 + \Delta C_1) - x(C_1) > l_{cr}$  тобто  $\Delta C_1 / \partial C / \partial x > l_{cr}$  , де під  $l_{cr}$  розуміється товщина початкового шару фази. Нехай  $D^M$  – коефіцієнт взаємної дифузії у метастабільному розчині. Нехай  $\tau_{nidz}$  . У припущенні  $D^M = const$  :

$$\partial C^M / \partial x \cong \exp(-x^2 / 4D^M t) / \sqrt{\pi D^M t} ,$$

$C \sim 1/2$  відповідає  $x \sim 0$ , так що  $(\partial C^M / \partial x) \Big|_{x=0(C-1/2)} \sim (\pi D^M t)^{-1/2}$ . Тому умова концентраційної підготовленості зародження фази 1 набуває наступного вигляду:  $\Delta C_1 (\pi D^M t)^{1/2} \geq l_{cr}$ , так що

$$\tau_{nidz} \approx l_{cr}^2 / \pi D^M (\Delta C_1)^2. \quad (2.5.4)$$

Величину  $D^M$  для метастабільної фази можна оцінювати екстраполяцією з областей стабільних розчинів.

Не будемо тут враховувати час перебудови решітки. Тоді інкубаційним часом можна вважати час дифузійного пригнічення зародків фази 1 (2.5.3) за умови, що він більший за час концентраційної підготовки появи критичного зародка  $\tau_{nidz}$ :

$$\left[ \frac{\Delta C_\alpha (1 - C_1) \sqrt{D_\alpha} + \Delta C_\beta C_1 \sqrt{D_\beta}}{D_1 \Delta C_1} \right]^2 \frac{l_{cr}^2}{\pi} > \frac{l_{cr}^2}{\pi D^M (\Delta C_1)^2}. \quad (2.5.5)$$

Якщо умова (2.5.5) не виконується, тобто дифузійна проникність фази 1 досить велика і її зародки досить конкурентоздатні, то інкубаційним часом стає час концентраційної підготовки (2.5.4).

## 2.6. Конкуренція фаз у моделі розділеної пари

Задача отримання одних проміжних фаз і пригнічення інших стає особливо цікавою при твердофазних реакціях у порошкових сумішах. Розглянемо початкову стадію спікання найпростішої, бінарної суміші, коли порошинки вихідних компонентів ще зберігають індивідуальність і можна говорити про дві розгалужені поверхні різної сумарної площі  $S_A$ ,  $S_B$ , приведені у контакт за допомогою швидкої поверхневої дифузії і дифузії через газову фазу. Для простоти розглянемо систему з двох практично нерозчинних один в одному компонентів, що утворюють на діаграмі станів дві проміжні фази з концентраціями  $C_1$ ,  $C_2$  і вузькими областями гомогенності  $\Delta C_1, \Delta C_2 \ll 1$ . Будемо вважати поверхневу дифузю обох компонентів досить швидкою, щоб у кожен момент часу хімічні потенціали в усіх точках обох поверхонь були всюди однаковими. При одночасному рості обох фаз у принципі можливі ситуації, проілюстровані схемами (б), (в), (г) на рисунку 2.6.1. Якщо одна з фаз пригнічена, додаються варіанти (а), (д).

Очевидно, у початковий період повинні виникнути зародки фази 1 на поверхні А і зародки фази 2 на поверхні В. Їх подальша доля визначається дифузійною конкуренцією фаз, теорія якої викладена вище. Основні ідеї її будуть використані у даному параграфі.

Обмежимося малими часами відпалу, коли товщина зростаючих фаз набагато менша розмірів порошинок  $R$ , так що можна користуватися плоскою геометрією. Як відомо [6], у загальному випадку швидкість росту фазових шарів визначається як дифузійним переносом, так і швидкістю реакцій на міжфазних границях (потік через границю між  $i$ -ою і  $(i+1)$ -ою фазами  $j = k_{i,i+1} \delta C$ , де  $\delta C$  – відхилення граничної концентрації від рівноважного значення,  $k_{i,i+1}$  – константа швидкості реакції). Потік через  $i$ -ту фазу можна представити у вигляді

$$j = \frac{D_i \Delta C_i}{\Delta x_i + D_i / k_i},$$

де  $D_i$  – ефективний коефіцієнт взаємної дифузії;  $k_i$  – так звана ефективна константа швидкості реакцій:  $1/k_i = 1/k_{i,i+1} + 1/k_{i-1,i}$ . Обмежимося поки що випадком дифузійної кінетики, коли характерні для граничної кінетики товщини фаз  $D_i / k_i$  не перевищують розмірів критичних зародків, тому вплив скінченної швидкості реакцій на міжфазних границях з самого початку можна не враховувати.

Неважко записати систему рівнянь балансу для руху міжфазних границь у ситуації (в). У наближенні сталості потоку по товщині зростаючого фазового шару рівняння балансу на рухомих міжфазних границях мають вигляд:

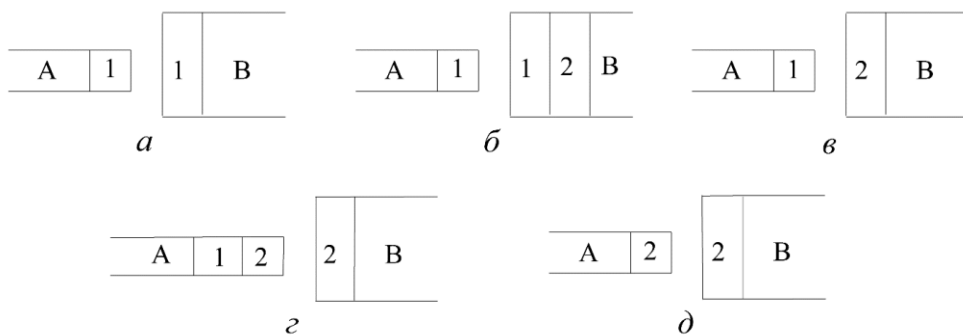


Рис. 2.6.1. Можливі варіанти росту і пригнічення проміжних фаз 1, 2 на вільних поверхнях A і B, що знаходяться в ідеальному дифузійному контакті.

$$\begin{aligned}
\frac{dx_{A1}}{dt} &= \frac{1}{C_1} \frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1}, \\
\frac{1}{\Omega_1} \left( -\frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} - u_1 C_1 \right) S_A &= \frac{1}{\Omega_2} \left( -\frac{D_2 \Delta C_2}{\Delta x_2} - u_2 C_2 \right) S_B, \\
\frac{1}{\Omega_1} u_1 S_A &= \frac{1}{\Omega_2} u_2 S_B, \\
\frac{dx_{2B}}{dt} &= \frac{1}{1-C_2} \frac{D_2 \Delta C_2}{\Delta x_2},
\end{aligned} \tag{2.6.1}$$

де  $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{B(A)}$  – атомні об'єми фаз і матеріалу В(А). Тут врахована рухливість границь між фазами 1, 2 і газовою фазою ( $u_1, u_2$  – швидкості границь). Ефектом Кіркендалла нехтуємо. Рівняння (2.6.1) легко приводять до простої картини взаємодії фаз:

$$\begin{aligned}
\frac{d\Delta x_1}{dt} &= \frac{1}{C_2 - C_1} \left( \frac{C_2}{C_1} \frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} - \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \frac{S_B}{S_A} \frac{D_2 \Delta C_2}{\Delta x_2} \right), \\
\frac{d\Delta x_2}{dt} &= \frac{1}{C_2 - C_1} \left( -\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \frac{S_A}{S_B} \frac{D_1 \Delta C_1}{\Delta x_1} + \frac{1 - C_1}{1 - C_2} \frac{D_2 \Delta C_2}{\Delta x_2} \right).
\end{aligned} \tag{2.6.2}$$

У «початковий момент» можна прийняти  $\Delta x_1 = l_{cr}^{(1)}, \Delta x_2 = l_{cr}^{(2)}$ , де  $l_{cr}$  – критичний розмір зародка. У багатьох випадках  $l_{cr}^{(1)}$  і  $l_{cr}^{(2)}$  можна вважати однаковими по порядку величини. Якщо виконується нерівність

$$\frac{1 - C_1}{1 - C_2} > \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \frac{S_A}{S_B} \frac{D_1 \Delta C_1}{D_2 \Delta C_2} > \frac{C_1}{C_2}, \tag{2.6.3}$$

то з самого початку ростуть обидві фази, підпорядковуючись при  $R \gg \Delta x \gg l_{cr}$  параболічному закону. Розв'язавши систему (2.6.2) для цього випадку, знаходимо, що відношення об'ємів зростаючих фаз постійне в часі і дорівнює

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{S_B \Delta x_2}{S_A \Delta x_1} = \frac{r\varphi^2 - 1 + \sqrt{(r\varphi^2 - 1)^2 + 4r\varphi \frac{C_2}{C_1} \frac{1 - C_1}{1 - C_2}}}{2 \frac{C_2}{C_1}}, \tag{2.6.4}$$

де  $r = (D_2 \Delta C_2) / (D_1 \Delta C_1)$ ,  $\varphi = \Omega_1 / \Omega_2 \cdot S_B / S_A$ .

Таким чином, відношення об'ємів визначається величиною  $r\varphi^2$ , тобто не тільки коефіцієнтами дифузії, але і «відносною дисперсністю»  $S_B / S_A$ . При  $r\varphi^2 \ll 1$  і  $r\varphi^2 \gg 1$  залежність  $V_2 / V_1$  від  $r\varphi^2$  асимптотично

прямує до прямих з нахилами  $(1-C_1)/(1-C_2) > 1$  і  $C_1/C_2 < 1$  відповідно. Звичайно, залежність (2.6.4) отримана у рамках досить грубої моделі за умов  $S_B/S_A = const$ ,  $l_{cr} \ll \Delta x_i \ll R$ , які з часом порушуються. У дійсності важко очікувати, щоб  $V_2/V_1$  було сталим у часі, але висновок про характер залежності  $V_2/V_1$  від  $S_B/S_A$  і від  $D_2\Delta C_2 / D_1\Delta C_1$  повинен залишитися справедливим.

Якщо нерівність (2.6.3) не виконується і, наприклад,

$$\frac{\Omega_2 S_A D_1 \Delta C_1}{\Omega_1 S_B D_2 \Delta C_2} > \frac{1-C_1}{1-C_2},$$

то в рівняннях (2.6.2) величина  $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}}$  від'ємна. Це означає, що

критичні зародки фази 2 на поверхні В будуть розпадатися на фазу 1 і чистий В, тобто фаза 2 буде пригнічена. Це неминуче призведе до переходу від ситуації (б) до ситуації (а), тобто до росту шару фази 1 на поверхні В. При цьому, як можна показати, на границях фази 1 і поверхнях А і В з газовою фазою встановиться проміжна концентрація з інтервалу

$$C_1 < C'_1 = C_1 + \frac{\Delta C_1}{1 + \left(\frac{S_B}{S_A}\right)^2 \frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{1-C_1}{C_1}} < C_1 + \Delta C_1.$$

Через деякий (інкубаційний) час зародки фази 2 між 1 і В припинять пригнічуватися і відбудеться перехід до ситуації (б). Користуючись сформульованими вище наближеннями і записуючи рівняння балансу для ситуацій (а) і (б) з урахуванням розходження парціальних коефіцієнтів дифузії  $D_1^A, D_1^B$  у фазі 1, можна показати, що

$\tau_2$ , тобто момент часу, коли величина  $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}}$  стане додатною і з'явиться

можливість дифузійного росту шару фази 2, визначається формулою

$$\tau_2 = \frac{C_1(1-C_1)(l_{cr}^{(2)})^2}{2\Delta C_1 \left( C_1 D_1^A + \left(\frac{S_B}{S_A}\right)^2 (1-C_1) D_1^B \right)} \left( \frac{D_1 \Delta C_1}{D_2 \Delta C_2} \frac{1-C_2}{1-C_1} \right)^2, \quad (2.6.5)$$

тобто істотно залежить від  $S_B / S_A$ .

Детальний аналіз усіх можливих варіантів досить громіздкий і тут не приведений. Тут же хочеться підкреслити наступне. Змінюючи відношення  $S_B/S_A$  («відносна дисперсність»), можна, по-перше,

переходити від пригнічення однієї фази до росту обох фаз або до пригнічення іншої фази, по-друге, домагатися необхідного співвідношення об'ємів зростаючих фаз без зміни об'ємів вихідних компонентів і, нарешті, змінювати інкубаційний час пригнічуваних фаз. Наприклад, якщо фаза 2 більш тугоплавка і  $D_2\Delta C_2 \ll D_1\Delta C_1$ , так що у звичайній дифузійній парі вона пригнічена, то, збільшуючи вільну поверхню порошків В шляхом їх подрібнення, можна домогтися появи і росту цієї фази вже на початковій стадії спікання (для цього потрібно, щоб  $S_B/S_A > (D_1\Delta C_1)/(D_2\Delta C_2)$ ) або принаймні зменшити час пригнічення.

Якщо в початковий період ріст обох фаз контролюється граничною кінетикою, тобто характерні для цього режиму товщини фаз

$\left( x_i^* = \frac{D_i}{k_i} \right)$  помітно більші за розміри  $l_{cr}^{(i)}$ , то вираз для потоків через

фази –  $D_i\Delta C_i / \Delta x_i$  – слід замінити на  $\frac{D_i\Delta C_i}{\Delta x_i + D_i / k_i}$ . Це змінить явний

вигляд виразів для кінетики росту і дасть відхилення від параболічного закону, але загальні висновки залишаться незмінними. Наприклад, умова одночасного росту з самого початку обох фаз (2.6.3) набуде вигляду (при  $x_i^* \gg l_{cr}^{(i)}$ )

$$\frac{1 - C_1}{1 - C_2} > \frac{\Omega_2 S_A}{\Omega_1 S_B} \frac{k_1 \Delta C_1}{k_2 \Delta C_2} > \frac{C_1}{C_2}$$

тобто знову істотно залежить від величини  $S_B/S_A$ .

Модельною системою для досліджень могла б слугувати розділена дифузійна пара (наприклад, у вигляді коаксіальних циліндрів), у якій роль елементів А і В відігравали б  $\alpha$ - і  $\varepsilon$ -латуні, роль проміжних фаз –  $\beta$ -латуні, а дифузійний контакт в обидві сторони забезпечувався б атомами цинку.

## 2.7. Основні теоретичні передбачення кінетичного та термодинамічного пригнічення росту проміжних фаз в твердотільних реакціях

Підсумуємо коротко базові ідеї концепції дифузійної конкуренції фаз з урахуванням стадії нуклеації проміжних фаз. Як вказано вище, під нуклеацією в полі різкого градієнта концентрації ми розуміємо нуклеацію проміжної фази в зоні контакту двох твердих матеріалів. Отже, ми розглядаємо нуклеацію на початкових стадіях твердотільних реакцій. В більшості випадків, зона початкового контакту є областю

нанометричного розміру 2D-контакту (початковий інтерфейс) [19], але це також може бути нанометрична зона 1D-контакту (лінійного), чи навіть 0D-контакту (точкового) [20-22]. Хімічне явище твердотільної реакції, з фізичної точки зору, може бути розглянуте як послідовність конкуруючих фазових перетворень в еволюціонуючому концентраційному профілі з початковим різким градієнтом концентрації. Якщо рушійна сила зародкоутворення фазового перетворення є достатньо велика, тоді висота нуклеаційного бар'єру є низькою і нуклеація не є контролюючою стадією реакції. І все-таки, реакції можуть, взагалі кажучи, відбуватися по-різному, альтернативними шляхами еволюції. Як ми знаємо із правила Оствальда і сучасної інтерпретації цього правила [23, 24], природа вибирає еволюційний шлях з максимальною швидкістю нуклеації (що зазвичай відповідає мінімальній висоті нуклеаційного бар'єру). Тому ми повинні порівнювати нуклеаційні бар'єри для всіх можливих шляхів навіть якщо всі ці бар'єри є низькими. Більше того, дуже часто вибір першої фази, яка зароджується і росте на початковому контакті, може різко змінити швидкість нуклеації для наступних перетворень.

Таким чином, нуклеація проміжної фази під час твердотільних реакцій має дві основні *особливості*:

1) зародок проміжної фази є сформованим в присутності зовнішніх потоків. З цього випливає, що нуклеація може бути кінетично пригнічена чи кінетично підсилена цими зовнішніми потоками.

2) нуклеація відбувається в полі дуже різкого градієнта концентрації. З цього, як наслідок, випливає що, в загальному, ці градієнти впливають на значення нулеаційного бар'єру.

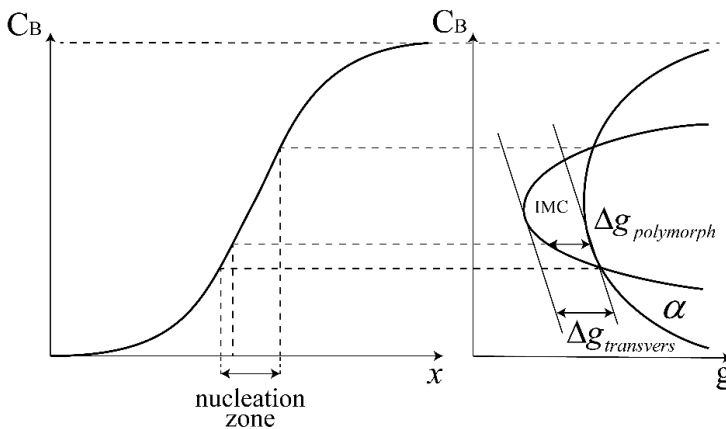
Перша спроба взяти до уваги *особливість (1)* (кінетичне пригнічення нуклеації зарахунок розбіжності зовнішніх потоків) була здійснена в [4] та розвинута далі в [18, 25-28, 19], вона описана в попередніх параграфах. Цей підхід передбачає можливість формування послідовності фаз та час кінетичного пригнічення для кожної фази починаючи з другої фази (однак цей підхід не дає можливість передбачити інкубаційний час першої фази). Нагадаємо, що наприклад, формування і ріст зародку фази 2 є кінетично пригнічено ростом прошарків сусідньої фази 1, коли її товщина задовольняє наступній умові:

$$\Delta X_1 < \Delta X_1^* = \frac{1 - C_2}{1 - C_1} \frac{D_1 \Delta C_1}{D_2 \Delta C_2} l_2^{cr}, \quad (2.7.1)$$

де  $l_2^{cr}$  – повздовжній розмір критичного зародку фази 2 на інтерфейсі 1/В. тут  $D_1 \Delta C_1, D_2 \Delta C_2$  – інтегральні коефіцієнти дифузії Вагнера [29-31, 19].

Врахування *особливості (2)* (термодинамічне пригнічення нуклеації в полі різкого градієнта концентрації) було виконано нами вперше одночасно, а згодом спільно з П. Дезре [5, 32-34] та Ф. Одажем [35-38]. Коротко, результати можуть бути підсумовані як наступні: вплив градієнта концентрації в нуклеаційній області на залежність вільної енергії Гіббса від розміру зародка чи об'єму залежить від так званої моди нуклеації (поліморфна, латеральна та повного змішування). Мода відрізняється для двох можливих термодинамічних *умов*, за яких кожен процес може відбуватися:

1) концентрація, яка потрібна для формування нової проміжної фази, може бути досягнута «нормальною» («downhill») на відміну від висхідної – «uphill») дифузією в межах материнської фази, яка шляхом цієї дифузії просто заходить у область власної метастабільності.



*Рис. 2.7.1. Праворуч: концентраційна залежність вільної енергії Гіббса метастабільної материнської фази з повною розчинністю і нової проміжної фази, а також локальні рушійні сили зародкоутворення поліморфної і трансверсальної мод.*

*Ліворуч: еволюція концентраційного профілю в метастабільній материнській фазі з повною розчинністю – просторова область, в межах якої зародкоутворення сприятливе, з часом розширюється, створюючи умови для фазоутворення.*

2) розчинність двох материнських фаз ( $i-1$ ) та ( $i+1$ ) є обмеженою, це означає що нова фаза « $i$ » може бути сформована як результат двох одночасних розпадів в двох метастабільних фазах розділених між собою інтерфейсом, тобто фаза ( $i-1$ ) є пересиченою компонентом В та фаза ( $i+1$ ) – компонентом А (Рис.2.7.2).

Для *умови (1)* потрібно модифікувати співвідношення для формування критичного кластеру, додаючи до відомої залежності зміни вільної енергії Гіббса від розміру зародка доданок п'ятого ступеня [4].



Залежність (2.7.2) була незалежно і одночасно отримана Гусаком А.М. для кластеру сферичної форми та П'єром Дезре для кластеру кубічної форми в 1990 році.

$$\Delta G(R) = \alpha R^2 - \beta R^3 + \gamma (\nabla c)^2 R^5 \quad (2.7.2)$$

Тут, коефіцієнт  $\gamma$  є додатнім для поліморфної та трансверсальної мод, але негативним для моди повного змішування. Це співвідношення може бути розширене. Насправді, більш точними є залежності вільної енергії Гіббса від об'єму зародка та форми зародка від об'єму – ця проблема була ретельно проаналізована в [19] і не буде ще раз обговорюватись тут. Основний наслідок наших результатів, описаних рівнянням (2.7.2), є пригнічення нуклеації до тих пір, поки градієнт концентрації стане меншим (за рахунок взаємної дифузії), ніж деяке критичне значення.

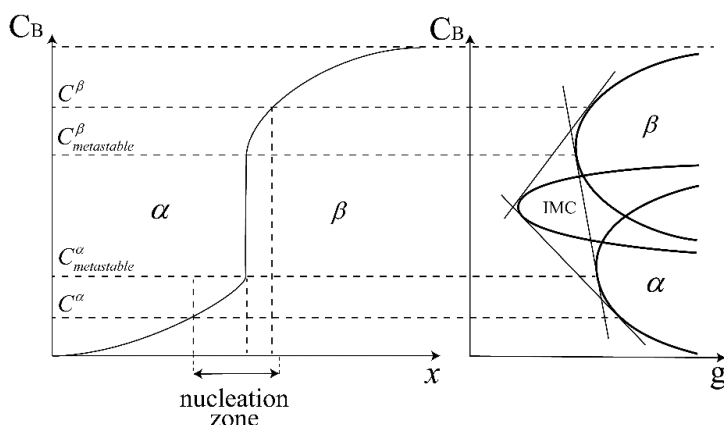


Рис. 2.7.2. Стабільна та метастабільна рівновага в бінарній системі з обмеженою розчинністю в материнських фазах  $\alpha$  та  $\beta$ .

Концентраційні інтервали  $(C_{\alpha\gamma}, C_{\alpha\beta})$ ,  $(C_{\beta\alpha}, C_{\beta\gamma})$  відповідають метастабільним (перенасиченим) сплавам і забезпечують розпад починаючи із нуклеації  $\gamma$ -фази в реакціях  $\alpha^{metast} \rightarrow \alpha + \gamma$ ,  $\beta^{metast} \rightarrow \beta + \gamma$  на обох сторонах на початковому  $\alpha / \beta$ -інтерфейсі. Права частина рисунку показує концентраційні залежності вільної енергії Гіббса для всіх фаз. Ліва частина показує типовий концентраційний профіль який утворився внаслідок взаємної дифузії до зародкоутворення проміжної фази. Просторовий інтервал між та навколо концентраційного плато показує область, в якій зародження сприятливе.

Для умови (2) залежність зміни вільної енергії Гіббса від розміру зародка є трішки іншою – вона вміщує доданок четвертого ступеня

замість п'ятого. На додаток, вона також вміщує комбінацію градієнтів концентрації обох сторін початкового  $\alpha / \beta$ -інтерфейсу:

$$\Delta G(R) = \alpha' R^2 - \beta' R^3 + \gamma' q^2 R^4 \quad (2.7.3)$$

$$q^2 = \frac{A_\alpha A_\beta}{A_\alpha + A_\beta},$$

$$A_\alpha = (C_{\gamma\alpha} - C_{\alpha\beta}) \frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \Big|_{C_{\alpha\beta}} (\nabla C) \Big|_{C_{\alpha\beta}}, A_\beta = (C_{\beta\alpha} - C_{\gamma\beta}) \frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \Big|_{C_{\beta\alpha}} (\nabla C) \Big|_{C_{\beta\alpha}}$$

(позначення збігаються з тими, що використовуються на Рис. 2.7.2)

В обох випадках передбачаються критичні величини концентраційних градієнтів (і відповідно критичні товщини дифузійної зони), до досягнення яких нуклеація виявляється неможливою.

## 2.8. Експериментальні підтвердження концептів кінетичного і термодинамічного пригнічення

### 2.8.1. Твердофазні реакції дифузійної аморфізації

Одним із перших аргументів на користь ідеї критичного градієнту та конкуренції фаз була дифузійна аморфізація при низьких температурах (SSAR – Solid State Amorphization Reactions). Типовим прикладом SSAR є реакція нікелю з цирконієм [25, 39-42]. При температурі 300 °C першою фазою, що росте у парі Ni-Zr, є метастабільний прошарок з концентрацією близько 50 %, замість «законних» (стабільних) кристалічних інтерметалітів. Ця картина спостерігається коли обоє компонентів (Ni та Zr) є полікристалічними, забезпечуючи потрібні зерно-граничні стики як природне місце формування аморфної фази.

Аморфний шар починає перетворюватися на інтерметаліди тільки після досягнення товщини ~200 нм. Пояснення здається природнім: термодинамічна рушійна сила формування аморфного сплаву (метастабільного) є нижчою, ніж рушійні сили формування стабільних інтерметалідів. Однак нуклеаційний бар'єр гетерогенного зародкоутворення аморфної фази низький - вона може легко бути сформована на потрібних стиках границях зерен (які з самого початку мають дуже нерівноважну структуру, близьку до аморфної). Очевидно саме тому метастабільна аморфна фаза починає рости першою. Дифузія крізь аморфну фазу є набагато швидшою, ніж крізь інтерметалід, що негайно веде до швидкого росту прошарків аморфної фази. Така швидка кінетика пригнічує формування зародків інтерметаліду на границі аморфного прошарку згідно з (2.7.1), як показано в [25].

Цей сценарій пояснює пригнічення зародкоутворення на інтерфейсі, але не в середині прошарку. В цьому випадку, нуклеація інтерметалідів в надрах уже існуючому ~200-нанометровому аморфному негомогенному прошарку є термодинамічно пригніченою різким градієнтом концентрації в цьому прошарку, як показано в [33, 34, 25, 41].

### 2.8.2. Фазоутворення та конкуренція фаз в багат шарових системах

В роботах групи Джона Перепечко послідовність фазоутворення була вивчена в багат шарових системах з різною періодичністю [42, 43]. В Ni-Al багат шарових (періодичних) плівках **із великими і середніми періодами**, першою сформованою фазою виявилась метастабільна фаза  $Al_9Ni_2$ . Це свідчить про низький нуклеаційний барер метастабільної фази і пригнічення нуклеації «законних» стабільних проміжних фаз, тобто приблизна така ж картина, як і при дифузійній аморфізації, з заміною метастабільної аморфної фази на метастабільну кристалічну фазу  $Al_9Ni_2$ . У багат шарових плівках **із малими періодами** першою виявлялась фаза зі складом, близьким до середньої концентрації багат шарової плівки. Це, очевидно, означає, що час дифузійного вирівнювання концентрацій при малих товщинах елементарної дифузійної пари менше часу нуклеації цієї першої фази  $Al_9Ni_2$ . Тоді ця фаза «втрачає шанс» бути сформованою на інтерфейсі, тому що дуже швидко концентраційний профіль стає майже рівномірним і далеким від пропорції 2Ni до 9Al, що дозволяє утворення менш конкурентноздатних фаз у майже гомогенному сплаві.

### 2.8.3. Зародкоутворення першої фази в дифузійній парі Co-Al

Початкові стадії реакції у дифузійній парі Co-Al були вивчені детально в [44]. В цій реакції, першою впорядкованою проміжною фазою, що формується, виявився інтерметалід  $Al_9Co_2$ . Однак, методом 3D атомно-зондової томографії було встановлено, що перед цим (на самому початку) формується метастабільний твердий розчин товщиною кілька нанометрів. Інтерметалід формується **після досягнення товщиною цього твердого розчину певного критичного значення**. Це є прямим доказом концепції термодинамічного пригнічення нуклеації різким градієнтом концентрації.

Більше того, в роботі [44] показано, що експериментальні дані про формування фази  $Al_9Co_2$  не можуть бути пояснені поперечною модою нуклеації, введеної П'єром Дезре [33, 34]. Навпаки, поліморфна мода, представлена в [32] і модифікована до оптимізації форми в [35-38], кількісно добре описує експериментальні результати.

#### **2.8.4. Фазоутворення в Cu-Si системах [45]**

Зародкоутворення фази  $\text{Cu}_3\text{Si}$  було вивчено методом 3D атомно-зондової томографії в системі типу «сендвіча» Cu/Si/Cu. Інтерфейс, сформований осадженням Cu на Si, виявився істотно ширшим, ніж інтерфейс, утворений осадженням Si на Cu (5.3 нм > 2.4 нм). Згідно до ідеї зародкоутворення в полі градієнта концентрації, ширший інтерфейс веде до зниження нуклеаційного бар'єру для фази  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . І дійсно, саме на ширшому інтерфейсі виникає фаза  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . Чисельно ця ситуація добре описується в [45] поліморфною модою зародкоутворення в полі градієнта концентрації, на відміну від передбачень класичної теорії нуклеації та від моделі поперечної моди нуклеації в градієнті концентрації.

#### **2.8.5. Фазоутворення в Ni-Si системах [46]**

Кількома методами було показано, що до утворення і росту інтерметаліду  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , на самому початку утворюється тонкий прошарок неворядкованої суміші нікелю та кремнію, причому товщина цього прошарку, як і в попередньому пункті, різна при нанесенні нікелю на кремній і кремнію на нікель. Отже, це також підтверджує ідею концентраційної підготовки.

#### **2.8.6. Фазоутворення в Ni-Al системах при СВС-реакціях [48]**

Як уже зазначено вище, перше підтвердження концепції критичного градієнту в Ni-Al реакціях було отримано командою Дж. Перепечко [43]. Можливість формування метастабільної рідкої фази (метастабільне контактне плавлення) при температурі нижче точки плавлення Al було знайдено методом молекулярної динаміки (МД) в [47]. Вивчення взаємодії між Ni та Al в СВС-реакціях з формуванням розчину рідкого нікелю в алюмінії було представлено в [48]. А саме, моделювання методом молекулярної динаміки гомогенної нуклеації NiAl інтерметаліду з рідкого розчину за рахунок охолодження демонструє пригнічення утворення NiAl та інших алюмінідів в полі різкого градієнта концентрації.

#### **2.8.7. Фазоутворення в системі мідь-рідке олово**

Мідь часто використовується в припойних з'єднаннях для встановлення механічного контакту за рахунок хімічної реакції з рідким оловом, або сплавами на основі олова. Відповідно до фазової діаграми мідь-олово, два інтерметалевих з'єднання формуються на інтерфейсі між

чистими металами при звичайних температурах пайки (менше 350<sup>0</sup> С):  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn і  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Унаслідок постійної мінітюаризації припойних з'єднань (в сучасній технології мікроелектронної пайки діаметр припойних кульок може бути порядку 10 мкм) конкуренція і ріст фаз на інтерфейсі має велике значення, оскільки об'єм сформованих інтерметалідів між міддю і припоєм може становити більшу частину початкового об'єму припойної кульки і, відповідно, фізичні і хімічні властивості інтерметалідів відповідатимуть за властивості всього з'єднання. Зокрема, завдяки зубцеподібній (гребінчатій) формі прошарку фази  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> покращуються механічні властивості з'єднань. У той же час у більш-менш плоскому прошарку фази  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn між міддю і фазою  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, реєструють пористість, яка може бути місцем ініціації тріщин. (див. Рис 2.8.1а). Порядок формування фаз і критерій пригнічення росту фази  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn швидкозростаючою фазою  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (при реакції з рідким припоєм) був спочатку виведений теоретично [49, 50], а згодом підтверджений експериментально [51,52]. При цьому моделювалось як пригнічення нормального росту фази  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn [49] з певною критичною товщиною  $l_{cr}$  (див. Рис 2.8.1б), так і пригнічення латерального росту нанорозмірних острівців цієї фази швидкозростаючою фазою  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> [50]. Розглянемо детальніше перший випадок. Основним модельним припущенням була задана форма зерен зростаючої фази  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> у вигляді напівсфер однакового радіуса  $R$ , розділених нанометричними рідкими каналами шириною  $\delta$ , які контактують із однорідним шаром фази  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn (Рис 2.8.1б). У процесі пайки ці канали заповнені рідким припоєм і забезпечують швидке перенесення атомів міді у розплав, які потім реагують із оловом на поверхнях зубців  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> і далі дорощують цю фазу. Баланси потоків на рухомих границях можна тоді записати так:

$$\begin{aligned}
 \text{I: } & (1 - C^\varepsilon) \frac{dx^{Cu/\varepsilon}}{dt} = 0 - \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}}{l_{cr}}, \\
 \text{II: } & (C^\varepsilon - C^\eta) \frac{dx^{\varepsilon/\eta}}{dt} = \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}}{l_{cr}} - \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{R^2} (C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta}), \\
 \text{III: } & (C^\eta - 0) \frac{dx^{\eta/Sn}}{dt} = \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{R^2} (C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta}),
 \end{aligned} \tag{2.8.1}$$

де  $C^\varepsilon = 3/4$  та  $C^\eta = 6/11$  – концентрації міді в фазах  $\varepsilon$  и  $\eta$  відповідно,  $C^{l/\eta}$  та  $C^{l/\varepsilon}$  – рівноважні концентрації міді на інтерфейсах  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/рідке олово та  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn/рідке олово (см. Рис 3в,д),  $\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}$  – інтегральний коефіцієнт дифузії в фазі  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn,  $D_{Cu}^{melt}$  – коефіцієнт

дифузії міді в рідкому олові. Тому для росту фази  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn від критичної товщини отримуємо рівняння:

$$\frac{d\Delta x^\varepsilon}{dt} \Big|_{l_{cr}} = \left( \frac{1}{C^\varepsilon - C^\eta} + \frac{1}{1 - C^\varepsilon} \right) \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}}{l_{cr}} - \frac{1}{C^\varepsilon - C^\eta} \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{R^2} (C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta}) \quad (2.8.2)$$

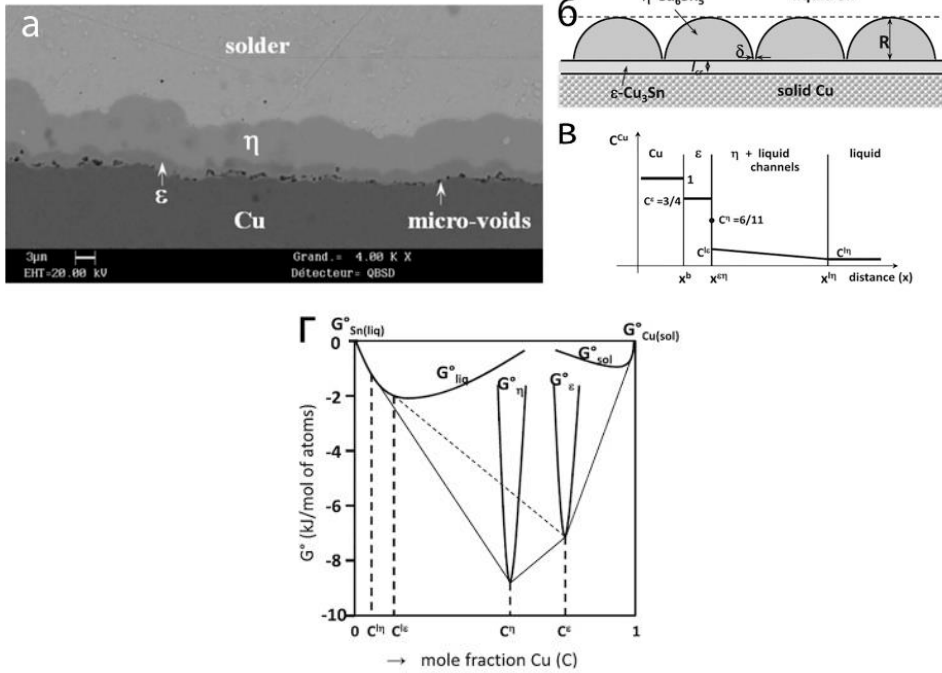


Рис. 2.8.1. а) Електронна мікроскопія контактної зони мідь/олово після відпаду при температурі 180° протягом 7 днів; Кіркендаллові пори формуються всередині фази  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn, ближче до інтерфейсу з міддю; б) Схематична морфологія фаз  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> та  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn; в) схематичне представлення концентраційного профілю міді в модельній системі; г) зміна вільної енергії Гіббса при формуванні всіх основних фаз у системі тверда мідь – рідке олово [49].

Прийнявши до уваги умову росту фази  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn ( $d\Delta x^\varepsilon / dt > 0$ ), отримуємо критерій росту фази  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn в залежності від товщини фази  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>:

$$R > R^* = \sqrt{\frac{(C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta})(1 - C^\varepsilon)}{(1 - C^\eta)}} \frac{D_{Cu}^{melt}}{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}} \delta \cdot l_{cr} \quad (2.8.3)$$

Після підстановки експериментальних параметрів у рівняння (2.8.3), а саме значень рівноважних концентрацій  $C^{l/\eta} = 0.023$  та

$C^{l/\varepsilon} = 0.032$ , розрахованих методом CALPHAD при температурі 523К, коефіцієнтів дифузії  $\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_{\varepsilon}^{eq} = 0.87 \times 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$  та  $D_{\text{Cu}}^{melt} = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , а також приймаючи критичну товщину фази  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  рівною 1 нм, ми отримуємо простий математичний критерій існування цієї фази. Критерій залежить від ширини рідких каналів між зубцями (гребінцями) фази  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ , а саме: існує критичне значення радіуса зубців (наближено напівсфер) фази  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ , нижче якого пригнічується формування фази  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  (див. Рис. 2.8.2а):

$$R^* (\text{нм}) = 333 \text{ нм}^{1/2} \cdot \sqrt{\delta}, \quad (2.8.4)$$

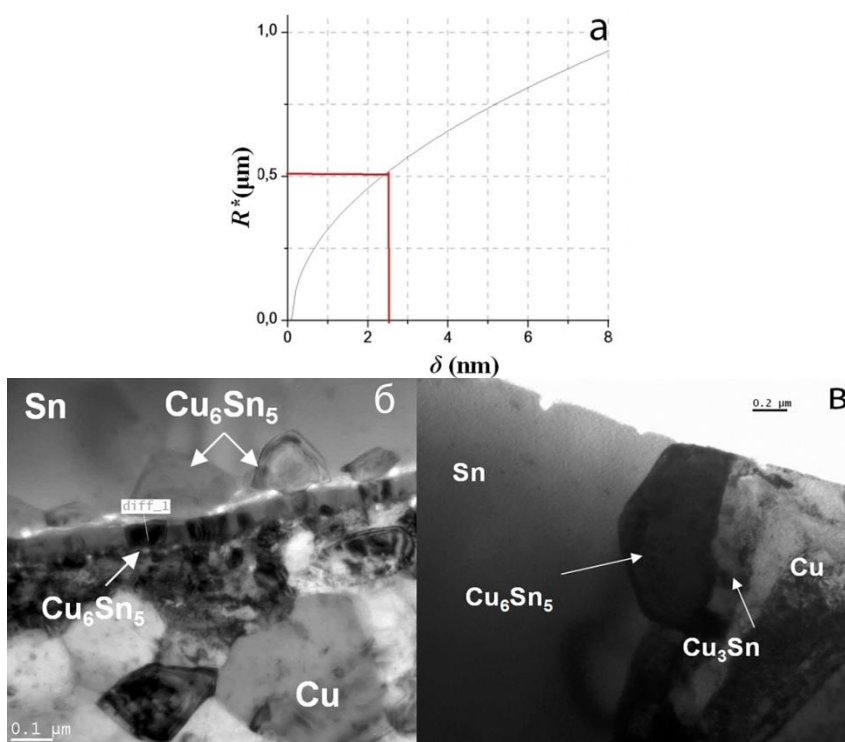


Рис. 2.8.2. (а) Залежність критичної товщини фази  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  від ширини рідких каналів; просвічуюча мікроскопія інтерфейсу мідь-олово після реакції протягом (б) 1 мс з видимим прошарком фази  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  товщиною біля 100 нм; (в) 1 с із видимим прошарком фази  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  товщиною біля 500 нм і прошарком фази  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  товщиною біля 100 нм [51, 52].

Тоді при підстановці реалістичного значення ширини каналів  $\delta = 2.5 \text{ нм}$  ми отримуємо  $R^* = 500 \text{ нм}$  [49]. І дійсно, ця теоретична оцінка була експериментально підтверджена Олексієм Ляшенко та Фікірі Одажем [51, 52]. Завдяки спеціально розробленій пневматичній системі

мідні фольги на короткий контрольований час занурювались у розплав олова при температурі 250°C, за час занурення відчувалась реакція, після чого утворені прошарки інтерметалідів досліджувались методами скануючої (растрової) та просвічуючої електронної мікроскопії. Було вперше продемонстровано, що для часів реакції до 40 мс на інтерфейсі формується лише прошарок фази  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> товщиною до 500 нм (див. Рис. 2.8.2б). Після занурення мідної фольги в розплав на одну секунду на інтерфейсі реєструвались уже дві фази, а саме  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> товщиною около 500 нм і фаза  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn товщиною 100 нм (см. Рис. 2.8.2в).

Таким чином, ідеї конкуренції (зокрема, тимчасового кінетичного і термодинамічного пригнічення в полях градієнтів концентрації) фаз на стадії зародкоутворення, висунуті спільно з К.П.Гуровим, а згодом доповнені і розвинуті спільно з П.Дезре, Ф.Одажем та Г.Шмітцем, підтверджуються сучасними експериментальними дослідженнями різноманітних систем.

---

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2:

1. Gusak, A. M., & Yarmolenko, M. V. (1993). A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples. *Journal of applied physics*, 73(10), 4881-4884.
2. Дыбков, В. И. (1992). Кинетика твердофазных химических реакций. *К.: Наукова думка*.
3. Dybkov, V. (1986). Reaction diffusion in heterogeneous binary systems. *Journal of materials science*, 21(9), 3078-3084.
4. Гусак, А. М., & Гуров, К. П. (1982). Кинетика фазообразования в диффузионной зоне при взаимной диффузии. Общая теория. *Физика металлов и металловедение*, 53(5), 842-847.
5. Гусак, А. М. (1990). Особенности зародышеобразования в поле градиента концентраций бинарной системы. *Український фізичний журнал*, (5), 725-729.
6. Пинес, Б. Я. (1961). *Очерки по металлофизике*. Изд-во Харьковского гос. университета.
7. Гегузин, Я. Е. (1979). *Диффузионная зона*. Наука.
8. Мокров, А. П., & Гусак, А. М. (1980). Диффузия в многофазных бинарных системах. *Диффузионные процессы в металлах*. Тула: Тульский политехнический институт, 10-29.
9. Gösele, U., & Tu, K. N. (1982). Growth kinetics of planar binary diffusion couples: «Thin-film case» versus «bulk cases». *Journal of Applied Physics*, 53(4), 3252-3260.
10. Гусак, А. М. (1992). Линейный рост фаз и неравновесные вакансии. *Металлофизика (НАНУ)*, 14(9), 3-6.



11. Beke, D. L., & Erdélyi, Z. (2006). Resolution of the diffusional paradox predicting infinitely fast kinetics on the nanoscale. *Physical Review B*, 73(3), 035426.
12. Van Loo, F. J. J. (1990). Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. *Progress in Solid State Chemistry*, 20(1), 47-99.
13. Гуров, К. П., Карташкин, Б. А., & Угасте, Ю. Э. (1981). *Взаимная диффузия в многофазный металлических системах*. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит..
14. Кристиан, Дж. (1978). *Теория превращений в металлах и сплавах: Пер. с англ. Ч. 1, Термодинамика и общая кинетическая теория*. Мир.
15. d'Heurle, F. M. (1988). Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides. *Journal of materials research*, 3(1), 167-195.
16. Поут, Д., & Мейер, Д. (1982). *Тонкие пленки: взаимная диффузия и реакции*. Мир.
17. Гуров, К. П., & Гусак, А. М. (1988). О «тонкой термодинамической структуре» интерметаллических фаз. *Металлофизика*, 10(4), 116-117.
18. Гуров, К. П., & Гусак, А. М. (1990). Об инкубационном периоде образования промежуточных фаз. *Известия АН СССР. Металлы*, (1), 163-165.
19. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems*. John Wiley & Sons.
20. Tu, K. N., & Gusak, A. M. (2014). *Kinetics in nanoscale materials* (p. 131). New York: Wiley.
21. Lu, K. C., Tu, K. N., Wu, W. W., Chen, L. J., Yoo, B. Y., & Myung, N. V. (2007). Point contact reactions between Ni and Si nanowires and reactive epitaxial growth of axial nano-Ni Si/Si. *Applied Physics Letters*, 90(25), 253111.
22. Kovalchuk, A. O., Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2010). Theory of repeating nucleation in point contact reactions between nanowires. *Nano letters*, 10(12), 4799-4806.
23. Ostwald, W. (1897). File: Wilhelm Ostwald-Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. pdf. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 22, 289-330.
24. Schmelzer, J. W., & Abyzov, A. S. (2017). How do crystals nucleate and grow: Ostwald's rule of stages and beyond. In *Thermal Physics and Thermal Analysis* (pp. 195-211). Springer, Cham.
25. Gusak, A. M., & Nazarov, A. V. (1992). On the description of solid state amorphizing reactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(20), 4753.
26. Gusak, A. M., & Gurov, K. P. (1992). Peculiarities of intermediate phase nucleation in the process of chemical diffusion. *Solid State Phenomena*, 23(24), 117-122.
27. Danielewski, M., Wierzba, B., Gusak, A., Pawełkiewicz, M., & Janczak-Rusch, J. (2011). Chemical interdiffusion in binary systems; interface barriers and phase competition. *Journal of Applied Physics*, 110(12), 123705.
28. Gusak, A. M., & Lucenko, G. V. (1998). Interdiffusion and solid state reactions in powder mixtures—one more model. *Acta materialia*, 46(10), 3343-3353.

29. Wagner, C. (1969). The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. *Acta Metallurgica*, 17(2), 99-107.
30. Van Loo, F. J. J. (1990). Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. *Progress in Solid State Chemistry*, 20(1), 47-99.
31. Gusak, A. M., & Storozhuk, N. (2019). Two remarks on Wagner integrated diffusion coefficient. *Metallophysics and Advanced Technologies*, 41(5), 583-593.
32. Гусак, А. М., Дубій, О. В., & Корнієнко, С. В. (1991). Зародышеобразование промежуточных фаз при взаимной диффузии. *Український фізичний журнал*, 36(2), 286-291.
33. Desre, P. J., & Yavari, A. R. (1990). Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients. *Physical review letters*, 64(13), 1533.
34. Desre, P. J. (1991). Effect of sharp concentration gradients on the stability of a two-component amorphous layer obtained by solid state reaction. *Acta metallurgica et materialia*, 39(10), 2309-2315.
35. Hodaj, F., Gusak, A. M., & Desre, P. J. (1998). Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids: influence of the embryo shape. *Philosophical Magazine A*, 77(6), 1471-1479.
36. Gusak, A. M., Hodaj, F., & Bogatyrev, A. O. (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(12), 2767.
37. Hodaj, F., & Gusak, A. M. (2004). Suppression of intermediate phase nucleation in binary couples with metastable solubility. *Acta materialia*, 52(14), 4305-4315.
38. Gusak, A. M., & Hodaj, F. (2008). Nucleation in a concentration gradient. In *Nucleation theory and applications* (pp. 375-417).
39. Wong, G. C., Johnson, W. L., & Cotts, E. J. (1990). Solid state amorphization reactions in deformed Ni-Zr multilayered composites. *Journal of Materials Research*, 5(3), 488-497.
40. Highmore, R. J., Somekh, R. E., Evetts, J. E., & Greer, A. L. (1988). Differential scanning calorimetry studies of solid state amorphization in multilayer NiZr. *Journal of the Less Common Metals*, 140, 353-360.
41. Гусак, А. М. & Назаров, А. В. (1990). Описание твердофазных реакций диффузионной аморфизации. *Металлофизика*, 12(2), 48-52.
42. Perepezko, J. H., Park, J. S., Landry, K., Sieber, H., da Silva Bassani, M. H., & Edelstein, A. S. (1997). Initial phase formation during interdiffusion. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 481.
43. Perepezko, J. H., da Silva Bassani, M. H., Park, J. S., Edelstein, A. S., & Everett, R. K. (1995). Diffusional reactions in composite synthesis. *Materials Science and Engineering: A*, 195, 1-11.
44. Pasichnyy, M. O., Schmitz, G., Gusak, A. M., & Vovk, V. (2005). Application of the critical gradient concept to the nucleation of the first-product phase in Co/Al thin films. *Physical Review B*, 72(1), 014118.
45. Ibrahim, M., Balogh, Z., Stender, P., Schlesiger, R., Greiwe, G. H., Schmitz, G., ... & Erdélyi, Z. (2014). On the influence of the stacking sequence in the

- nucleation of Cu<sub>3</sub>Si: Experiment and the testing of nucleation models. *Acta materialia*, 76, 306-313.
46. Parditka, B., Toman, J., Cserhati, C., Jánosfalvi, Z., Csik, A., Zizak, I., ... & Erdelyi, Z. (2015). The earliest stage of phase growth in sharp concentration gradients. *Acta Materialia*, 87, 111-120.
  47. Bezpal'chuk, V. M., Marchenko, S. V., Rymar, O. M., Bogatyryov, O. O., & Gusak, A. M. (2015). Problem of a choice of the first phase in reaction between nanofilms of nickel and aluminium. *Металлофизика и новейшие технологии*, 37(1), 87-102.
  48. Swaminathan, P., Grapes, M. D., Woll, K., Barron, S. C., LaVan, D. A., & Weihs, T. P. (2013). Studying exothermic reactions in the Ni-Al system at rapid heating rates using a nanocalorimeter. *Journal of Applied Physics*, 113(14), 143509.
  49. Hodaj, F., Liashenko, O., & Gusak, A. M. (2014). Cu<sub>3</sub>Sn suppression criterion for solid copper/molten tin reaction. *Philosophical magazine letters*, 94(4), 217-224.
  50. Gusak, A., Hodaj, F., & Liashenko, O. (2015). Criteria of kinetic suppression of lateral growth of intermediate phases. //Philosophical Magazine Letters. -2015-v.95(2), p.110-121.
  51. Liashenko, O. Y., Lay, S., & Hodaj, F. (2016). On the initial stages of phase formation at the solid Cu/liquid Sn-based solder interface. *Acta Materialia*, 117, 216-227.
  52. Gusak, A. M., Lyashenko, O. Y., & Hodaj, F. (2019). The Competition of Intermediate Phases in the Diffusion Zone. *Inorganic Materials: Applied Research*, 10(3), 517-524.

### РОЗДІЛ 3 НОВІ ФЕНОМЕНОЛОГІЧНІ МОДЕЛІ РЕАКЦІЙНОЇ ДИФУЗІЇ

#### 3.1. Узагальнення концепції інтегрального коефіцієнта дифузії Вагнера

(А. М. Гусак, Н. В. Сторожук)

З'єднання двох матеріалів шляхом взаємної дифузії або реакційної дифузії – це складний процес, який включає дифузію, течію решітки, генерацію та релаксацію напруг, хімічні реакції, тощо. Основною, інтегральною мірою з'єднання є середня глибина взаємного проникнення. Нижче, ми пропонуємо дуже просту міру з'єднання матеріалів і її зв'язок із інтегральним коефіцієнтом дифузії за Вагнером. Цей коефіцієнт був запроваджений Карлом Вагнером і зазвичай використовується для спрощення опису кінетики росту у дифузійній зоні проміжних фаз із вузькими концентраційними областями гомогенності (сполук) [1-6]. Дуже часто, концентраційний інтервал існування фази настільки вузький, що важко навіть виміряти його, і ще важче поміряти профіль і градієнти концентрації у різних точках фазового прошарку. Формально кажучи, є ризик вийти на математичну невизначеність типу «добутку нескінченності на нуль» у формулюванні першого закону Фіка для густини дифузійного потоку через зростаючий прошарок проміжної фази [7]:

$$\Omega J_B = -\tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial X} \approx -\frac{\tilde{D} \cdot \Delta N_B}{\Delta X} \quad (3.1.1)$$

( $\Omega$  – атомний об'єм,  $N_B$  – атомна частка компонента В в бінарному сплаві,  $\tilde{D}$  – середній по фазі коефіцієнт взаємної дифузії).

У добутку  $\tilde{D} \cdot \Delta N$  для «лінійної» (чи «точкової») сполуки, ширина області гомогенності прямує до нуля,  $\Delta N \rightarrow 0$ , а середнє значення коефіцієнта взаємної дифузії прямує до нескінченності,

$$\tilde{D} = \left\langle \left( N_A D_B^* + N_B D_A^* \right) \frac{N_A N_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial N_B^2} \right\rangle \rightarrow \infty, \quad (3.1.2)$$

завдяки термодинамічному множнику  $\varphi \equiv \frac{N_A N_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial N_B^2}$  ( $g$  – потенціал

Гіббса на атом), який прямує до нескінченності при  $\Delta N \rightarrow 0$  обернено пропорційно до  $\Delta N$ . На щастя, в більшості випадків нам не цікаві деталі концентраційних профілів всередині проміжних фаз, а натомість ми зацікавлені у прогнозуванні кінетики росту фазових прошарків. А ця кінетика визначається саме інтегральним коефіцієнтом дифузії за Вагнером,

$$D_w(\text{phase } k) = \int_{\Delta N(k)} \tilde{D}(N) dN. \quad (3.1.3)$$

Підставляючи рівняння (3.1.2) у інтеграл (3.1.3), отримуємо [5]:

$$\begin{aligned} D_w(\text{phase } k) &\approx \\ &\approx \frac{N(k)(1-N(k))(N(k+1)-N(k-1))}{(N(k+1)-N(k))(N(k)-N(k-1))} \frac{(D_A^* N_B + D_B^* N_A)_k}{k_B T} \times \\ &\times \Delta g(k-1, k+1 \rightarrow k) \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

Тут  $\Delta g(k-1, k+1 \rightarrow k)$  – це термодинамічна рушійна сила реакції  $k-1, k+1 \rightarrow k$ ,  $N(k)$  – це середня мольна частка компонента В в  $k$ -ій проміжній сполуці. Рівняння (3.1.4) має традиційну структуру добутку «рухливості на рушійну силу». При цьому і рухливість (на відміну від коефіцієнта взаємної дифузії), і рушійна сила (на відміну від градієнту концентрації) мало залежать від ширини інтервалу гомогенності проміжної фази.

В наступному пункті 3.1.2 коефіцієнт Вагнера узагальнюється на всю дифузійну зону і пов'язується (через підстановку Матано-Больцмана) з середнім квадратом глибини взаємного проникнення. В пункті 3.1.3 ми модифікуємо стандартний аналіз Матано і отримуємо явний вираз для вимірювання коефіцієнта Вагнера всередині єдиної проміжної фази. В пункті 3.1.4 ми перевіряємо можливість застосування коефіцієнта Вагнера до середньопольової атомістичної моделі росту фаз (SKMF – Stochastic Kinetic Mean Field). А саме, ми моделюємо реакційний ріст впорядкованої фази В2 в дифузійній парі А-В з ОЦК-граткою і з урахуванням міжатомної взаємодії в межах двох координаційних сфер.

### 3.1.1. Інтегральний коефіцієнт дифузії по всій дифузійній зоні

Розглянемо загальний випадок бінарної дифузійної пари зі ступінчастим початковим профілем, що базується на функції Хевісайда:

$$N(t=0, X) = N_L + (N_R - N_L) \cdot \theta(X - X_M), \theta(X - X_M) \equiv \begin{cases} 0, X < X_M \\ 1, X > X_M \end{cases} \quad (3.1.5)$$

Тут  $X_M$  – це координата площини Матано (площини початкового контакту в лабораторній системі відліку). Коефіцієнт взаємної дифузії може бути однією неперервною функцією концентрації (випадок повної розчинності) або набором ступінчатих функцій з нульовими «засорами» між ними (випадок обмеженої розчинності і, можливо, проміжних фаз). Добре відомим способом опису такої системи є приписування нульового коефіцієнта взаємної дифузії двофазним областям концентрацій. Дійсно, будь-які дві суміші двох сусідніх (по концентраціям) фаз, які перебувають між собою в стані взаємної рівноваги, мають однаковий по об'єму хімічний потенціал кожного компонента у всіх під-областях, а значить, градієнти хімпотенціалів всі рівні нулю, а значить, рівні нулю і потоки. За таких умов можна очікувати монотонного профілю концентрацій який задовольняє параболічну підстановку Больцмана-Матано:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left( \tilde{D}(N) \frac{\partial N}{\partial X} \right), \quad (3.1.6)$$

$$N(t, X) = N \left( \xi = \frac{X - X_M}{\sqrt{t}} \right) \Rightarrow -\frac{1}{2} \xi \frac{dN}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left( \tilde{D}(N) \frac{dN}{d\xi} \right).$$

А зараз домножимо обидві частини рівняння (3.1.6) на  $\xi$  і проінтегруємо по всій довжині пари (формально нескінченній), яка відповідає початковій концентраційній області  $(N_L, N_R)$ :

$$-\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \frac{dN}{d\xi} d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \xi \frac{d}{d\xi} \left( \tilde{D}(N) \frac{dN}{d\xi} \right) d\xi \quad (3.1.7)$$

Елементарні перетворення обох частин рівняння (3.1.7) дають:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \int_{N_L}^{N_R} \xi^2 dN &= \xi \cdot \tilde{D}(N) \frac{dN}{d\xi} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \left( \tilde{D}(N) \frac{dN}{d\xi} \right) d\xi = \\ &= 0 - \int_{N_L}^{N_R} \tilde{D}(N) dN = -D_w(N_L, N_R) \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Вертаючись до звичайних змінних (часу і координат)  $t, X$ , отримуємо наступний параболічний закон для квадрата ширини усїєї дифузійної зони:

$$\langle (X - X_M)^2 \rangle \equiv \frac{\int_{N_L}^{N_R} (X - X_M)^2 dN}{N_R - N_L} = \frac{2D_W(N_L, N_R)}{N_R - N_L} \cdot t, \quad (3.1.9)$$

де  $D_W(N_L, N_R) \equiv \int_{N_L}^{N_R} \tilde{D}(N) dN$  – узагальнений коефіцієнт Вагнера по всїй дифузійній парі. Зокрема, для пари А-В, у якій ростуть  $n$  проміжних сполук, а також обмежені розчини В в А ( $\alpha$ ) і А в В ( $\beta$ ), отримуємо:

$$\langle (\Delta X)^2 \rangle = 2 \left( \int_0^{N_\alpha} \tilde{D}(N) dN + \sum_{k=1}^n \int_{(\Delta N(k))} \tilde{D}_k(N) dN + \int_{N_\beta}^1 \tilde{D}(N) dN \right) t \quad (3.1.10)$$

Щойно отримані рівняння (3.1.9), (3.1.10) можуть бути інтерпретовані як свого роду «правило суперпозиції фаз» для коефіцієнтів Вагнера: «Середній квадрат проникнення в реакційній парі визначається сумою коефіцієнтів Вагнера для кожної проміжної фази (включно з крайніми фазами – твердими розчинами на основі вихідних матеріалів)». У свою чергу, середній квадрат взаємного проникнення здається нам адекватною мірою глибини з'єднання двох матеріалів. Звичайно, усі ці висновки справедливі лише для дифузійно-контрольованої, параболічної стадії взаємної та реакційної дифузії.

### 3.1.2. Модифікація схеми Матано для прямого обчислення коефіцієнта Вагнера одиничної фази

Почнемо з простого питання: Чи можна безпосередньо з даних експерименту (реального чи комп'ютерного) визначити інтегральний коефіцієнт Вагнера по фазі, не вимірюючи окремо коефіцієнт взаємної дифузії як функцію від концентрації і не інтегруючи його згодом по інтервалу гомогенності фази? Відповідь – «можна», якщо в експерименті помітна різниця між концентраціями на правій і на лівій границях..

Розглянемо дифузійну пару, яка складається з двох зразків однієї фази, але з концентраціями,  $N_L, N_R$ , які відповідають лівій і правій границям концентраційної області гомогенності фази. Взаємна дифузія в такій парі формує певний концентраційний профіль, із якого можна отримати коефіцієнт взаємної дифузії як функцію концентрації за добре відомою формулою Матано:

$$\tilde{D}(N) = -\frac{1}{2t} \frac{dN}{dx} \Big|_C \int_{N_L}^N (x - x_M) dN, \quad x_M = \frac{1}{N_R - N_L} \int_{N_L}^{N_R} x dN, \quad (3.1.11)$$

Тепер (важливий крок!) проінтегруємо обидві частини рівняння Матано (3.1.11) по всьому концентраційному інтервалу фази, що дає нам вираз для інтегрального коефіцієнта Вагнера:

$$D_W \equiv \int_{N_L}^{N_R} \tilde{D}(N) dN = \frac{1}{2t} \int_{x_L}^{x_R} dx \int_{N_L}^{N(x)} (x_M - x(N')) dN' \quad (3.1.12)$$

У випадку дискретного набору атомних площин із середньопольовими концентраціями  $C[i]$  це перетворюється в наступний дискретизований алгоритм:

$$x[i+1] - x[i] = dx,$$

$$iM \equiv \frac{\sum_{i=iL}^{iR-1} i \cdot (N[i+1] - N[i])}{N_R - N_L}, \quad (3.1.13)$$

$$D_W = \frac{(dx)^2}{2t} \sum_{i=iL}^{iR-1} \sum_{j=iL}^{i+1} (iM - j)(N[j+1] - N[j])$$

### 3.1.3. Перевірка комп'ютерним експериментом: Порівняння двох шляхів визначення коефіцієнта Вагнера при рості прошарку фази В2 в дифузійній парі

Щоб ілюструвати та перевірити вищеприведені результати, використаємо атомістичний кінетичний метод середнього поля (Kinetic Mean-Field, KMF) моделювання атомної міграції і дифузійно-контрольованих фазових перетворень на жорстких решітках, запропонований Жоржем Мартеном [8], застосований до дифузійно-сильно-асиметричних тонкоплівочних пар у роботах [9-11] і узагальнений на 3D в роботі [12]. Він був розвинутий далі зі включенням шуму, для моделювання нуклеації та інших процесів, пов'язаних із подоланням нуклеаційних бар'єрів [12-15]. Це узагальнення методу назвали SKMF (Stochastic Kinetic Mean Field). Цей метод виявляється найбільш ефективним для огрублених просторової та часової шкал, проміжних між феноменологічним методом (мікрони і більше) і Кінетичним Монте-Карло (наношкала). На відміну від Монте-Карло, метод SKMF не може передбачити, наприклад, кореляційні множники при вакансійному механізмі дифузії, але, з іншого боку, цей метод дозволяє атомістичний опис росту фазових прошарків товщинами у десятки нанометрів простіше і швидше, ніж Монте-Карло. Ми в цьому



зараз переконаємось. Розглянемо утворення впорядкованої фази В2 в дифузійній парі з решіткою ОЦК. В середньо-польовому наближенні впорядкування фази В2 є фазовим перетворенням другого роду. В такому випадку взаємна дифузія не може привести до формування впорядкованого прошарку з майже постійною концентрацією (концентраційним плато). З іншого боку, типові технологічно важливі В2-фази, як наприклад NiAl, CoAl, FeAl, AuZn, CuZn є дуже виразними проміжними фазами, відділеними від сусідніх фаз цілком помітними концентраційними перепадами. Щоб отримати реалістичні концентраційні профілі з перепадами концентрацій на міжфазних границях і більш-менш плоскими плато всередині фазових прошарків, нам знадобилось використати наближення взаємодії в двох координаційних сферах (у випадку ОЦК-структури, з координаційними числами  $Z_1 = 8$ ,  $Z_2 = 6$ ).

Для моделювання ми вибрали наступні параметри: Енергії взаємодії:  $V_{AA}^I = V_{BB}^I = -10^{-21} J$ ,  $V_{AB}^I = -3,9 \cdot 10^{-21} J$ ,  $V_{AA}^{II} = V_{BB}^{II} = -8,76 \cdot 10^{-21} J$ ,  $V_{AB}^{II} = -2 \cdot 10^{-21} J$ , температура 750 К.

### 3.1.3.1. Побудова фазових діаграм (і рівноважних концентрацій) методом дифузійних пар

В першу чергу, ми використовуємо рівняння методу КМФ без шуму [8, 12] для визначення рівноважних концентрацій:

$$\frac{dN_i}{dt} = - \sum_{j=1}^Z \left[ N_i (1 - N_j) \Gamma_{i,j}^{mean-field} - N_j (1 - N_i) \Gamma_{j,i}^{mean-field} \right], \quad (3.1.14)$$

де

$$\Gamma_{i,j}^{mean-field} = \Gamma_0 e^{-\frac{\overline{E_{i,j}}}{k_B T}}. \quad (3.1.15)$$

Енергії розраховуються в середньо-польовому наближенні для двох координаційних сфер:

$$\begin{aligned} \overline{E_{i,j}} = & (M^I - V^I) \sum_{l=1}^{Z^I=12} C_l + (M^I + V^I) \sum_{n=1}^{Z^I=12} C_n + (M^{II} - V^{II}) \sum_{l=1}^{Z^{II}=6} C_l + \\ & + (M^{II} + V^{II}) \sum_{n=1}^{Z^{II}=6} C_n. \end{aligned} \quad (3.1.16)$$

Тут суми по «l» і по «n» беруться одна по сусідам вузла «i», а інша по сусідам вузла «j».  $M^{I(II)} = \frac{V_{AA}^{I(II)} - V_{BB}^{I(II)}}{2}$  – параметри асиметрії для

двох координаційних сфер,  $V^{I(II)} = V_{AB}^{I(II)} - \frac{V_{AA}^{I(II)} + V_{BB}^{I(II)}}{2}$  – енергії

змішування для цих же сфер,

$$\Gamma_0 = \mathcal{G} \exp \left( \frac{-E_0 + Z^I (V_{AB}^I + V_{BB}^I) + Z^{II} (V_{AB}^{II} + V_{BB}^{II})}{k_B T} \right) \quad (\mathcal{G} - \text{частота спроб})$$

елементарних обмінів,  $E_0$  – енергія в сідловій конфігурації при стрибках, яка в методі КМФ зазвичай приймається однаковою для всіх стрибків).

Ми конструємо дифузійні пари А-АВ та АВ-В і моделюємо взаємну дифузію до повної рівноваги з формуванням двох остаточних полицок у кожній парі, які відповідають рівноважним концентраціям.

Граничні концентрації (мольні частки компонента А) отримані в дифузійних парах (А-АВ, АВ-В) при температурі 750 К, після усереднення по кожній сусідній парі атомних площин (100), виявились наступними: 0.943 та 0.585 (рівновага між розчином В в А і рівноважно впорядкованою фазою АВ), 0.415 та 0.057 (рівновага між рівноважно впорядкованою фазою АВ і розчином А в В).

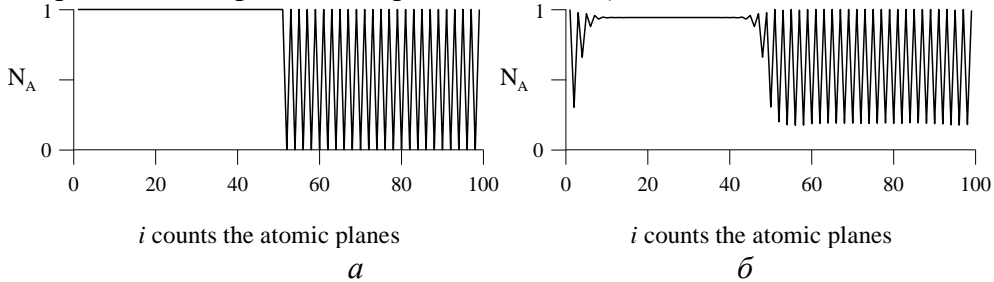


Рис. 3.1.1. Типові початкові (а) і кінцеві (б) профілі концентрації пари А-АВ з періодичними граничними умовами без шуму.

### 3.1.3.2. Ріст фаз у парі А-В

Введення взаємодій в межах другої координаційної сфери робить впорядкування у стехіометричному сплаві АВ перетворенням першого роду, яке вимагає подолання нуклеаційного бар'єру. В принципі, можна забезпечити нуклеацію просто вибором початкових умов із достатньою надлишковою енергією. Однак більш природньо надати можливість флуктуацій. Тому всюди далі ми вводимо шум локальних потоків у формі шуму частот стрибків, і використовуємо метод SKMF замість методу КМФ, з наступними основним кінетичними рівняннями [13-15]:

$$\frac{dN_i}{dt} = - \sum_{j=1}^z \left[ N_i (1 - N_j) (\Gamma_{i,j}^{mean-field} + \delta \Gamma_{i,j}^{Lang}) - N_j (1 - N_i) (\Gamma_{j,i}^{mean-field} + \delta \Gamma_{j,i}^{Lang}) \right] \quad (3.1.17)$$

$$\delta \Gamma_{i,j}^{Lang} = \frac{A_n}{\sqrt{dt}} \sqrt{3} (2random - 1), \quad (3.1.18)$$

$dt$  – безрозмірний крок по часу,  $A_n = 0.01$ .

Квадрат товщини проміжної фази як функція від часу, після певного усереднення, відповідає параболічному закону:

$$(\Delta X)^2 = \frac{2D_w}{N_{IMC}(1-N_{IMC})} t \approx 8D_w t \quad (N_{IMC} = 1/2). \quad (3.1.19)$$

Порівняння рівняння (3.1.19) із рисунком 3.1.4 (апроксимація якого лінійною залежністю дає  $\Delta x^2 (m^2) = 6.23 \cdot 10^{-12} \left( \frac{m^2}{s} \right) t (s)$ ) дозволяє

знайти інтегральний коефіцієнт Вагнера:

$$D_w = \frac{6.23 \cdot 10^{-12}}{8} \approx 7.8 \cdot 10^{-13} m^2 / s \quad (3.1.20)$$

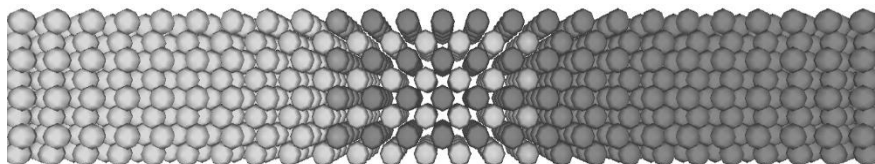


Рис. 3.1.2. Загальна картина формування фази АВ в парі А-В. Колір (відтінок) кожного вузла відповідає локальній ймовірності (атомній частці) перебування сорту А в цьому вузлі.

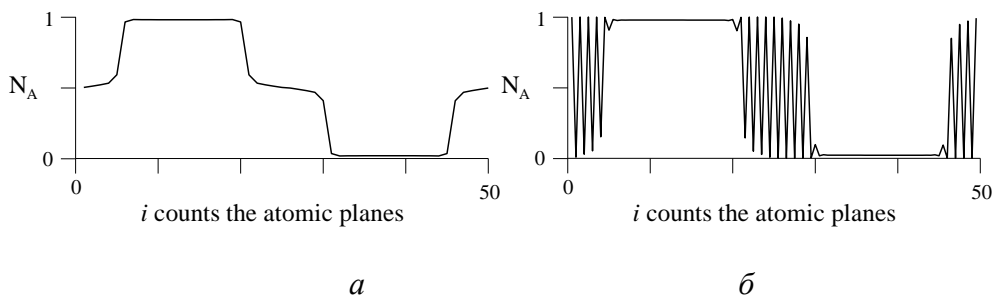
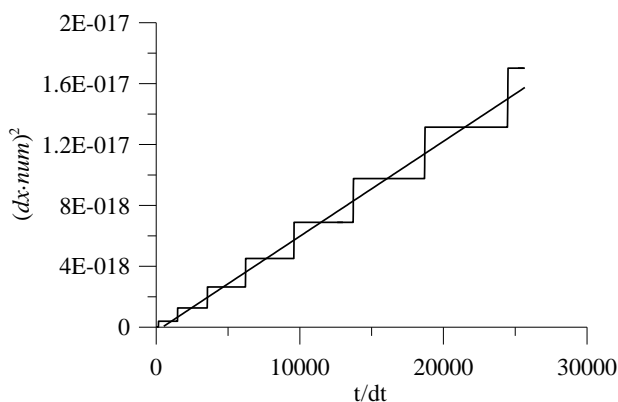


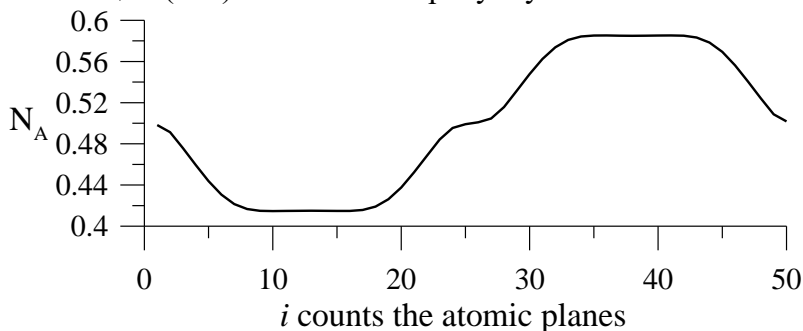
Рис. 3.1.3. Профіль концентрацій по осі X, отриманий усередненням по осях Y і Z: (а) з додатковим усередненням по двох площинах, (б) без усереднення по кожній з двох площин (коливання показують підрешітки). Ми спостерігаємо два шари впорядкованої фази через періодичні граничні умови для тонкоплівкової системи.



*Рис. 3.1.4. Ріст із часом фази АВ (апроксимація прямою  $y = 6.23 \cdot 10^{-22} x - 2.67$ ). Зазначимо, що в даному випадку ступінчатий характер залежності не вказує на реальний пошаровий ріст фази з затримкою на кожному шарі, а пов'язаний із дискретністю критерію належності вузлів решітки до фази і з тим, що цей критерій досягається одночасно для всіх вузлів площини, перпендикулярної напрямку дифузії.*

### **3.1.3.3. Знаходження інтегрального коефіцієнта Вагнера з комп'ютерного експерименту з дифузійної пари в межах концентраційної області гомогенності фази АВ**

Тепер задамо дифузійну пару з вихідним перепадом концентрацій 0.415-0.585 в межах області гомогенності фази АВ при 750 К. Типовий профіль після певного часу відпалу і усереднення по кожній парі сусідніх площин (100) показаний на рисунку 3.1.5.



*Рис. 3.1.5. Концентраційний профіль пари  $N_L - N_R$  в діапазоні гомогенності. Концентрації усереднені по кожній парі сусідніх площин, щоб не ускладнювати картину різкими осциляціями від площини до площини внаслідок впорядкованості фази.*

Ми розраховуємо інтегральний коефіцієнт взаємної дифузії за Вагнером згідно рівнянню (3.1.13). Це дає  $D_w = 8.8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$ , що досить близько до рівняння (3.1.20), яке дає значення для цієї ж величини через кінетику росту товщини фази.

### Висновки до параграфу 3.1

Таким чином, концепція вагнерівського інтегрального коефіцієнта дифузії узагальнена від індивідуальних сполук на всю дифузійну зону і весь фазовий спектр довільної дифузійної пари. Ця узагальнена величина може визначатись і для сплавів із широкою областю (областями) гомогенності (рівняння (3.1.9)), і для набору сполук із вузькими областями гомогенності (рівняння (3.1.10)). Незалежно, цей коефіцієнт для кожної проміжної фази може бути розрахований для кожної проміжної фази за рівнянням (3.1.13)).

---

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ПАРАГРАФУ 3.1:

1. Wagner, C. (1969). The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. *Acta Metallurgica*, 17(2), 99-107.
2. Van Loo, F. J. J. (1990). Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. *Progress in Solid State Chemistry*, 20(1), 47-99.
3. Gusak, A. M., & Yarmolenko, M. V. (1993). A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples. *Journal of applied physics*, 73(10), 4881-4884.
4. Van Loo, F. J. J., Rijnders, M. R., Rönkä, K. J., Gülpen, J. H., & Kodentsov, A. A. (1997). Solid state diffusion and reactive phase formation. *Solid State Ionics*, 5(1-2), 95-106.
5. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems*. John Wiley & Sons.
6. Li, J. F., Agyakwa, P. A., & Johnson, C. M. (2013). A numerical method to determine interdiffusion coefficients of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> and Cu<sub>3</sub>Sn intermetallic compounds. *Intermetallics*, 40, 50-59.
7. Gurov, K. P., Kartashkin, B. A., & Ugaste, Y. E. (1981). Interdiffusion in multiphase metallic systems.
8. Martin, G. (1990). Atomic mobility in Cahn's diffusion model. *Physical review B*, 41(4), 2279.
9. Erdélyi, Z., Sladeczek, M., Stadler, L. M., Zizak, I., Langer, G. A., Kis-Varga, M., ... & Sepiol, B. (2004). Transient interface sharpening in miscible alloys. *Science*, 306(5703), 1913-1915.
10. Erdélyi, Z., Szabó, I. A., & Beke, D. L. (2002). Interface sharpening instead of broadening by diffusion in ideal binary alloys. *Physical review letters*, 89(16), 165901.

11. Beke, D. L., & Erdélyi, Z. (2006). Resolution of the diffusional paradox predicting infinitely fast kinetics on the nanoscale. *Physical Review B*, 73(3), 035426.
12. Storozhuk, N. V., Sopiga, K. V., & Gusak, A. M. (2013). Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion. *Philosophical Magazine*, 93(16), 1999-2012.
13. Erdélyi, Z., Pasichnyy, M., Bezpachuk, V., Tomán, J. J., Gajdics, B., & Gusak, A. M. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31-37.
14. Bezpachuk, V. M., Kozubski, R., & Gusak, A. M. (2017). Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method. *Успехи физики металлов*.
15. Bezpachuk, V. M., Pasichnyy, M. O., & Gusak, A. M. (2016). Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 38. (in Ukr.).
16. Erdélyi, Z., Beke, D. L., & Taranovsky, A. (2008). Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions. *Applied Physics Letters*, 92(13), 133110.

## 3.2. Індукований потоком латеральний ріст зерен при реакційній дифузії (А. М. Гусак)

### 3.2.1. Вступ

Розуміння кінетики росту інтерметалічної сполуки (ІМС) під час дифузійних взаємодій між твердими речовинами або між твердим матеріалом і рідиною є вирішальним для всіх видів з'єднань. З точки зору кінетики процесу зазвичай обговорюються два граничні випадки: реакції контрольовані дифузією або реакції, контрольовані процесами на міжфазних межах. У цих крайніх випадках часовий закон росту товщини  $\Delta X$  фазових прошарків є відповідно параболічним ( $\Delta X^2 \sim t$ ) або лінійним ( $\Delta X \sim t$ ) [1-3]. Однак із подальшим переходом до наномасштабів у дифузійних дослідженнях, повідомлялося про різну кінетику реакцій, а також про помітне зростання середнього латерального розміру зерен проміжних фаз, що супроводжує пошаровий ріст ІМС. Нижче ми пропонуємо синергетичний аналіз росту зерен при дифузійних міжфазних реакціях, враховуючи не тільки вплив росту зерен на загальний дифузійний потік, але також можливість зворотного впливу цього потоку на латеральний ріст зерен у бамбукових структурах.

Почнемо з нагадування про стандартну модель дифузійно-контрольованого росту інтерметалічного шару, що підкоряється параболічному закону:  $\Delta X = kt^{1/2}$  [1-3]. Рівняння балансу потоків для рухомих інтерфейсів зростаючого прошарку ІМС (див. Рис. 3.2.1) в квазістаціонарному наближенні ведуть до відомого рівняння росту, [4]:

$$\frac{d\Delta X^i}{dt} = \left( \frac{1}{C_B^{i/A}} + \frac{1}{1 - C_B^{i/B}} \right) D^{(i)} \frac{C_B^{i/B} - C_B^{i/A}}{\Delta X} \approx \frac{D^{(i)}}{C^i (1 - C^i)} \frac{\Delta C^i}{\Delta X^i}. \quad (3.2.1)$$

Тут  $\Delta C^i = C_B^{i/B} - C_B^{i/A} \ll 1$ ,  $C_B^{i/B} \approx C_B^{i/A} \equiv C^i$ ,  $D^{(i)} = \frac{1}{\Delta C^i} \int_{C_B^{i/A}}^{C_B^{i/B}} \tilde{D}(C) dC$ ,

$$D_W = \int_{C_B^{i/A}}^{C_B^{i/B}} \tilde{D}(C) dC = D^{(i)} \Delta C^i - \text{інтегральний коефіцієнт Вагнера. [5,6].}$$

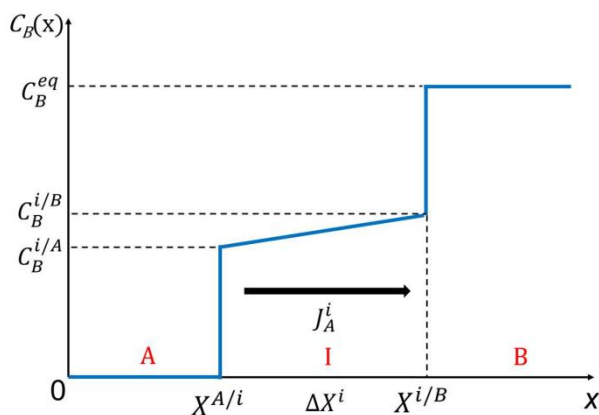


Рис. 3.2.1. Концентраційний профіль при реакційній дифузії з ростом єдиної проміжної фази "i".

Головна причина використання коефіцієнта Вагнера – це подолання проблеми опису фаз із практично нульовими інтервалами гомогенності  $\Delta C^i \approx 0$ .

У рівнянні (3.2.1) ми робимо типове наближення, коли розчинністю А в В і В в А нехтуємо, тоді отримаємо простий параболічний розв'язок

$$\Delta X^i \approx \sqrt{\frac{2D^{(i)}\Delta C^i}{C^i(1-C^i)}} t. \quad (3.2.2)$$

Експериментально ж отримують степеневі закони ( $\Delta X \sim t^n$ ) із показниками n в межах від  $n=1$  до принаймні  $n=0.25$  [7-10].

Параболічний закон ( $n=0.5$ ) описує реакції при відносно високих температурах, коли ріст ІМС контролюється об'ємною дифузією. Лінійний закон (із показником  $n=1$ ) зазвичай реалізується на певній початковій стадії і приписується або контролю процесу процесами переходу атомів через інтерфейс [11] або обмеженій ефективності джерел-стоків вакансій на інтерфейсах [12].

Показники степеневого закону, менші за 0.5, зазвичай пов'язані з комбінацією об'ємної та зернограничної дифузії або з чисто зернограничною дифузією при замороженій об'ємній дифузії. При проміжних температурах, можна очікувати режим моделі Фішера, коли відбувається, в першу чергу, зерногранична дифузія з одночасним відсмоктуванням дифузантив у об'єм зерен.

В багатьох випадках реакційна дифузія може відбуватися при низьких температурах, коли об'ємна дифузія практично заморожена, тобто прошарок ІМС росте завдяки дифузії через прошарок вздовж границь зерен від одного інтерфейсу до протилежного, з одночасною



латеральною швидкою дифузією вздовж інтерфейсів (яка забезпечує збереження плоских міжфазних інтерфейсів проміжної фази). У цьому випадку непараболічний режим може бути пов'язаний з латеральним ростом зерен, який змінює площу поперечного перерізу шляхів зернограничної дифузії вздовж фази. Нижче ми розрізняємо дві моделі подібної кінетики.

### 3.2.2. Модель 1

В моделі 1 припускаємо, що зростаючий фазовий прошарок проміжної сполуки має бамбукову зеренну структуру, тобто складається з паралельних майже циліндричних зерен, які простягаються від “лівої” до “правої” границі фази, тобто висота кожного циліндра – це просто товщина фазового прошарку  $\Delta X$ , середній радіус циліндрів  $R$ , а товщина міжзеренних меж  $\delta$ , див. Рис. 3.2.2. Дуже схожа модель була розглянута в роботі [10] (див. рівняння 7-12 у [10]). Вважаємо, що міграція атомів в латеральних напрямках вздовж міжфазних інтерфейсів достатньо швидка, щоб забезпечити збереження плоских інтерфейсів:

$$\frac{R^2}{D_{\text{interface}}} \ll \frac{(\Delta X)}{D_{GB}}$$
 ( $D_{GB}$ ,  $D_{\text{interface}}$  – коефіцієнти дифузії вздовж меж зерен і вздовж міжфазних інтерфейсів відповідно).

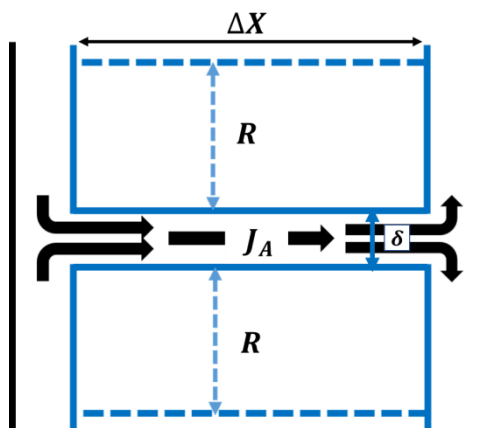


Рис. 3.2.2. Дифузійно-контрольований ріст шляхом дифузії вздовж меж зерен бамбукової структури проміжної фази.

Для спрощення, припустимо, що латеральний розмір кожного зерна один і той же в будь-якому поперечному перерізі, перпендикулярному градієнту концентрації і загальному потоку, та змінюється в часі однаково в усіх перерізах. Іншими словами, вважаємо,

що середній поперечний розмір  $R$  залежить від часу, але не залежить від координати  $x$  всередині фазового прошарку. Тоді відношення площі перерізу шляхів швидкої дифузії до повної площі поперечного перерізу

рівний  $\frac{\left(\frac{1}{2}\delta \cdot 2\pi R\right)}{\pi R^2} = \delta/R$ , тобто ефективний коефіцієнт дифузії через фазовий прошарок залежить від часу (через середній радіус зерен) і рівний

$$D^{effective}(t) \approx \frac{\delta}{R(t)} D_{GB}^i. \quad (3.2.3)$$

Підстановка рівняння (3) у рівняння (1) дає:

$$\frac{d\Delta X^i}{dt} \approx \frac{\delta D_{GB}^i}{C^i(1-C^i)} \frac{1}{R} \frac{\Delta C^i}{\Delta X^i}. \quad (3.2.4)$$

Припустимо, що середній латеральний розмір зерен  $2R$  в фазі росте з часом за степеневим законом  $R = At^m$ ,  $m < 1$ . Тоді

$$\Delta X^i d\Delta X^i \approx \frac{\delta D_{GB}^i \Delta C^i}{C^i(1-C^i)} \frac{dt}{At^m}. \quad (3.2.5)$$

$$\Delta X = \left( \frac{2\delta D_{GB}^i}{(1-m)C^i(1-C^i)A} \right)^{1/2} t^{\frac{1-m}{2}}. \quad (3.2.6)$$

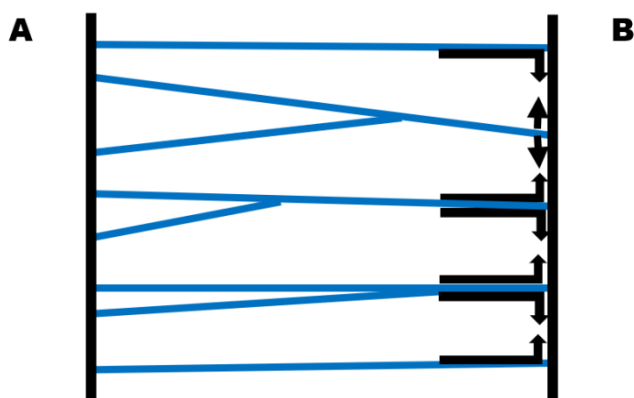
Наприклад, якщо латеральний ріст зерен (середнього латерального розміру) підкоряється параболічному закону ( $m = 0.5$ ), типовому для нормального росту зерен, то показник степені в законі росту товщини фазового прошарку стає рівним  $n = (1-1/2)/2 = 0.25$ . Інша важлива можливість схожа на випадок індукованої потоком коалесценції [13]:  $m = 1/3$ ,  $n = (1-1/3)/2 = 1/3$ .

### 3.2.3. Модель 2

Поки що в цьому параграфі ми розглядали, як кінетика росту прошарку залежить від кінетики росту зерен, але сам латеральний ріст зерен у фазовому прошарку вважали незалежним від росту самого прошарку. Зараз ми розглянемо механізми, коли ці два процеси діють синергетично. З фундаментальної точки зору, ми повинні враховувати, що ріст зерен відбувається у відкритій системі, яка еволюціонує в полі градієнтів хімічних потенціалів і в умовах потоків через цю систему. В роботах [13-18] було показано, що індукована потоками еволюція морфології в відкритих системах може бути зовсім відмінною від

еволюції морфології в закритих системах. Наприклад, індукована потоком коалесценція (Flux-Driven Ripening – FDR) під час реакції міді з рідким припоєм відбувається (на відміну від звичної коалесценції зі зменшенням повної площі при майже постійному об’ємі) при майже постійній повній площі інтерфейсу, зате при зростаючому об’ємі [13]. Індукований потоком латеральний ріст зерен (Flux-Driven lateral Grain Growth – FDGG) при напиленні тонких плівок із бамбуковою зеренною структурою теж може залишати повну площу поверхні між зернами постійною, але при цьому, в залежності від температури, може вести до лінійної або параболічної залежності середнього латерального розміру зерен від товщини плівки [14,17]. Індуковане потоком зародження (Flux-Driven Nucleation) [15] та індукований потоком комірковий розпад (Flux-Driven Cellular Precipitation) [16] демонструють вплив зовнішнього потоку на зародження на інтерфейсах та на преципітацію при замороженій об’ємній дифузії.

Тут ми спробуємо застосувати подібні підходи до латерального росту зерен у зростаючому фазовому прошарку при замороженій об’ємній дифузії та при замороженому звичному рості зерен. А саме, в моделі 2 ми припускаємо, що єдиний спосіб змінити латеральний розмір зерна при низьких температурах – це збільшувати чи зменшувати його у новоутворених атомних прошарках фази шляхом вибору “зерна-господаря” (“приписки”) атомами, які “домігрують” вздовж меж зерен до інтерфейсу і вступають в реакцію з атомами іншого реагенту, приєднуючись при цьому (продовжуючи при цьому) до одного з двох сусідніх бамбукових зерен, див. Рис. 3.2.3.



*Рис. 3.2.3. Латеральний ріст зерен, індукований ростом фази.*

У моделі 2 ми припускаємо, що ріст ІМС відбувається переважно шляхом переносу атомів А по межах зерен від потрійних стиків “А/GB” до потрійних стиків “GB/В” із подальшим латеральним перерозподілом

вздовж інтерфейсу, реагуванням там із атомами В і відповідним поздовжнім доростанням зерен сполуки. Рушійна сила цього процесу співпадає з рушійною силою реакції, тобто з градієнтом приведенного хімічного потенціалу. Єдине місце, де капілярні сили і відповідний потенціал Гіббса-Томсона  $\frac{\gamma\Omega}{R}$  можуть грати якусь роль, це перерозподіл

новоприбулих до стику атомів між прилягаючими до межі зернами. Ми також припускаємо, що коефіцієнт дифузії вздовж латеральних міжфазних інтерфейсів набагато більший, ніж коефіцієнт дифузії вздовж меж зерен (враховуючи, що безпорядок на міжфазних некогерентних інтерфейсах очікується суттєво більшим, ніж на межі двох зерен із однаковою структурою, але різними орієнтаціями). Таке припущення не є очевидним. Випадок, коли воно не виконується, нами ще не описаний.

Якщо латеральний перерозподіл відбувається швидко і не є контролюючою ланкою, то ми можемо використати розподіл Больцмана для знаходження часток (імовірностей) атомів, які попадають на одне з двох суміжних зерен. Різниця між термодинамічними рушійними силами по два боки радіусу кривизни  $r$  міжзеренної межі рівна:  $\frac{\gamma\Omega}{r} = \frac{\gamma\Omega}{2r} - \left(-\frac{\gamma\Omega}{2r}\right)$ . Тоді ймовірності приєднання до суміжних зерен такі:

$$p_+ = \exp\left(\frac{\gamma\Omega}{2rkT}\right) / \left(\exp\left(\frac{\gamma\Omega}{2rkT}\right) + \exp\left(-\frac{\gamma\Omega}{2rkT}\right)\right),$$

$$p_- = \exp\left(-\frac{\gamma\Omega}{2rkT}\right) / \left(\exp\left(\frac{\gamma\Omega}{2rkT}\right) + \exp\left(-\frac{\gamma\Omega}{2rkT}\right)\right).$$

Тоді середній латеральний зсув викривленої міжзеренної межі на стику з матеріалом реагента при приростанні фазового прошарку на одну атомну площину з міжплощинною відстанню  $d$  визначається формулою.

$$\Delta y = d \tanh\left(\frac{\gamma\Omega}{2rkT}\right). \quad (3.2.7)$$

Для радіусів кривизни більших за 100 нанометрів і температури вищої за 400К,  $\frac{\gamma\Omega}{2rkT} \ll 1 \Rightarrow \tanh\left(\frac{\gamma\Omega}{rkT}\right) \approx \frac{\gamma\Omega}{2rkT}$ .

Обернений середній радіус кривизни пропорційний оберненому середньому радіусу зерен (див., наприклад, [19]):

$$\frac{1}{r} = b \frac{1}{R}, \quad (3.2.8)$$

де  $b$  має порядок величини біля одиниці. А саме, згідно з роботою [19], середня довжина  $\lambda$  перетину зерен алюмінію рівна  $0.31 \cdot r$ . Якщо прийняти, що середня довжина перетину випадковою прямою зерна – це

приблизно половина діаметру зерна,  $R = 1/2 \cdot 2R$ , тоді ми можемо оцінити  $b \approx 0.3$ .

Комбінуючи рівняння (3.2.7) і (3.2.8), отримуємо важливе співвідношення:

$$\frac{dR}{d\Delta X} \approx b \frac{\gamma\Omega}{2kT} \frac{1}{R}. \quad (3.2.9)$$

Воно важливе тому, що прив'язує середній латеральний розмір не до часу, а безпосередньо до товщини фазового прошарку  $\Delta X$ . Якщо ми наблизимо початкові умови як  $R \approx 0$  при  $\Delta X \approx 0$ , то рівняння (3.2.9) негайно дає:

$$R^2 \approx 2b \frac{\gamma\Omega}{2kT} \Delta X, \quad R \approx \sqrt{b \frac{\gamma\Omega}{kT} \Delta X}. \quad (3.2.10)$$

Підстановка рівняння (3.2.10) у рівняння (3.2.4) дає нам часову залежність росту товщини ІМС:

$$\frac{d\Delta X^i}{dt} \approx \frac{\delta D_{GB}^i}{C^i(1-C^i)} \frac{1}{\sqrt{b \frac{\gamma\Omega}{kT} (\Delta X^i)^{3/2}}}, \quad (3.2.11)$$

тобто

$$\Delta X^i \approx \left( \frac{5\delta D_{GB}^i \Delta C^i}{2C^i(1-C^i)} \sqrt{\frac{kT}{b\gamma\Omega}} \right)^{2/5} \cdot t^{2/5}, \quad (3.2.12a)$$

тобто показник степені росту товщини фази у цьому випадку рівний 0.40.

Тоді, часова залежність латерального радіуса має показник степені росту 0.20:

$$R \approx \left( b \frac{\gamma\Omega}{kT} \right)^{2/5} \left( \frac{5\delta D_{GB}^i \Delta C^i}{2C^i(1-C^i)} \right)^{1/5} t^{1/5}. \quad (3.2.12b)$$

### 3.2.4. Більш строга версія моделі 2

Строго кажучи, рівняння (3.2.12а,б) є наближеними, оскільки, згідно з рівняннями (3.2.9-10), латеральний розмір зерен у моделі 2 вже не однаковий для різних перерізів, а описується якоюсь функцією  $R(x)$ ,  $0 < x < \Delta X$ . Нехай  $R(x=0) = R_0$  на лівому інтерфейсі, тоді

$$R(x) \approx \sqrt{R_0^2 + b \frac{\gamma\Omega}{kT} x}, \quad 0 < x < \Delta X \quad (3.2.13)$$

У квазістаціонарному наближенні, потік повинен бути константою по координаті  $x$ :

$$\Omega J = \frac{\delta D_{GB}^i}{\sqrt{R_0^2 + b \frac{\gamma \Omega}{kT} x}} \frac{dC}{dx} = const. \quad (3.2.14)$$

Тепер ми використаємо нехитрі «трюки», які ми колись придумали для аналізу квазістаціонарного режиму росту фаз [20]:

$$\begin{aligned} \Omega J &= \frac{\delta D_{GB}^i}{R(x)} \frac{dC}{dx} = const \equiv \frac{\Omega J \int_0^{\Delta X} R(x) dx}{\int_0^{\Delta X} R(x) dx} = \frac{\int_0^{\Delta X} \Omega J R(x) dx}{\int_0^{\Delta X} R(x) dx} = \\ &= \frac{\int_0^{\Delta X} \delta D_{GB}^i dC}{\int_0^{\Delta X} \sqrt{R_0^2 + b \frac{\gamma \Omega}{kT} x} dx} = \frac{\delta \cdot D_{GB}^{Wagner}}{\frac{2}{3} \sqrt{b \frac{\gamma \Omega}{kT}} \left( \left( \Delta X + \frac{kTR_0^2}{b\gamma \Omega} \right)^{3/2} - \left( \frac{kTR_0^2}{b\gamma \Omega} \right)^{3/2} \right)} \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

Розглянемо два граничних випадки:

I. Початкова стадія росту:  $\Delta X \ll \frac{kTR_0^2}{b\gamma \Omega}$ .

У цьому випадку:

$$\Omega J \approx \frac{\delta \cdot D_{GB}^{Wagner}}{R_0 \Delta X} \Rightarrow \frac{d\Delta X^i}{dt} \approx \frac{1}{C^i (1-C^i)} \frac{\delta \cdot D_{GB}^{Wagner}}{R_0 \Delta X} \quad \text{тобто на цій}$$

початковій стадії ріст параболічний:

$$(\Delta X)^2 \approx \frac{2\delta D_{GB}^i \Delta C^i}{C^i (1-C^i) R_0} \cdot t. \quad (3.2.16)$$

II. Далека стадія росту:  $\Delta X \gg \frac{kTR_0^2}{b\gamma \Omega}$ .

У цьому випадку

$$\Omega J \approx \frac{\delta \cdot D_{GB}^{Wagner}}{\frac{2}{3} \sqrt{b \frac{\gamma \Omega}{kT}} (\Delta X)^{3/2}} \Rightarrow \frac{d\Delta X^i}{dt} \approx \frac{1}{C^i (1-C^i)} \frac{\delta \cdot D_{GB}^{Wagner}}{\frac{2}{3} \sqrt{b \frac{\gamma \Omega}{kT}} (\Delta X)^{3/2}}.$$

Це дає:

$$(\Delta X)^{5/2} \approx (\Delta X_0)^{5/2} + \frac{15}{4} \frac{\delta D_{GB}^i \Delta C^i}{C^i (1-C^i)} \sqrt{\frac{kT}{b\gamma \Omega}} \cdot t. \quad (3.2.17)$$

Отже, простий степеневий закон для кінетики росту фазової

товщини і для росту зерен може бути звідси отриманий лише для ідеалізованих початкових умов:  $\Delta X_0 \approx 0$ ,  $R_0 \approx 0$ . Тоді

$$\Delta X \approx \left( \frac{15}{4} \frac{\delta D_{GB}^i \Delta C^i}{C^i (1 - C^i)} \sqrt{\frac{kT}{b\gamma\Omega}} \cdot t \right)^{2/5}, \quad (3.2.18a)$$

$$R(x = \Delta X^i) \approx \sqrt{b \frac{\gamma\Omega}{kT}} \Delta X \approx \left( \frac{15\delta D_{GB}^i \Delta C^i}{4C^i (1 - C^i)} \left( b \frac{\gamma\Omega}{kT} \right)^2 \right)^{1/5} t^{1/5} \quad (3.2.18b)$$

Отже, для середнього латерального радіусу, єдина відмінність від менш строгого підходу в рівняннях (3.2.12б) – це множник 3/2, а також розуміння того, що показник степені росту насправді повинен поступово зменшуватись від 0.5 до 0.4 по мірі росту товщини фази.

Наближення  $D_A \gg D_B$  в нашому аналізі було зроблене лише для спрощення: у цьому випадку, в лабораторній системі відліку реакція протікає лише між новоприбулими атомами А і матеріалом В на “правому боці” від зростаючої фази (Рис. 3.2.3), тобто латеральний розмір зерен зростає на правому боці зростаючої фази на її стику з реагентом В. В загальному випадку, залежність  $R(x)$  може бути немонотонною з мінімумом десь у районі кіркендаллової площини, яка (у випадку росту одиначної фази) очікується всередині зростаючого шару, ближче до матеріалу з більшою рухливістю. Експериментально, різні морфології по різні боки від кіркендаллової площини, як і біфуркації кіркендаллових площин, були знайдені командою Франса ван Лоо з Ейндховена. (див., наприклад, [21]). Зокрема, нуклеація нових зерен  $Cu_3Sn$  біля інтерфейсу  $Cu/Cu_3Sn$  (де  $Cu$  – швидший дифузанти) була знайдена в [22]. Це складніший випадок, аналіз якого поки що нами не здійснений.

### 3.2.5. Врахування ненульових початкових умов для середнього латерального розміру зерен

Ми отримати прості наближені часові залежності, на які кінетика мусить асимптотично виходити по мірі росту товщини фази і розміру зерен. При товщинах фази менше мікрона асимптотика може бути ще не досягнута. У цьому випадку може бути важливо врахувати ненульові початкові умови. Як показано експериментально групою К. Бармак [23] і підтверджено теоретично в роботах нашої групи по зародженню в градієнтах концентрації, за нуклеацією окремих зародків проміжної сполуки на інтерфейсі зазвичай можна очікувати швидкого латерального

розростання до формування початкового суцільного нанокристалічного прошарку товщиною порядку десятка нанометрів, який складається з млинцеподібних зерен із латеральним розміром більшим за товщину [24-29]. Отже, ми модифікуємо початкові умови:  $\Delta X^i(t=0) := \Delta X_0; R(t=0) := R_0$ . Використавши безрозмірні змінні

$$\tau = \left( \frac{kT}{b\gamma\Omega} \right)^3 \frac{\delta D_{GB}^i \Delta C^i}{C^i (1-C^i)} t, \quad x = \left( \frac{kT}{b\gamma\Omega} \right)^2 (\Delta X_i)^2, \quad y = \left( \frac{kT}{b\gamma\Omega} \right)^2 R^2, \quad \text{можна}$$

перетворити рівняння (3.2.4, 3.2.9) до наступного вигляду:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{\sqrt{y}}, \quad \frac{dy}{dx} = \frac{1}{2\sqrt{x}} \Rightarrow \frac{dy}{d\tau} = \frac{1}{\sqrt{x \cdot y}}, \quad x(\tau=0) = x_0, \quad y(\tau=0) = y_0. \quad (3.2.19)$$

Показники степеневих залежностей при цьому визначаються так:

$$n = \frac{d \ln \sqrt{x}}{d \ln \tau} = \frac{1}{2} \frac{\tau}{x} \frac{dx}{d\tau}, \quad m = \frac{d \ln \sqrt{y}}{d \ln \tau} = \frac{1}{2} \frac{\tau}{y} \frac{dy}{d\tau}. \quad (3.2.20)$$

Типові чисельні розв'язки рівнянь (3.2.17-18) для залежностей  $n(\sqrt{x})$ ,  $m(\sqrt{x})$  при початкових умовах  $x_0 = 0.25$ ,  $y_0 = 1$  показані на Рис.3.2.4(а,б).

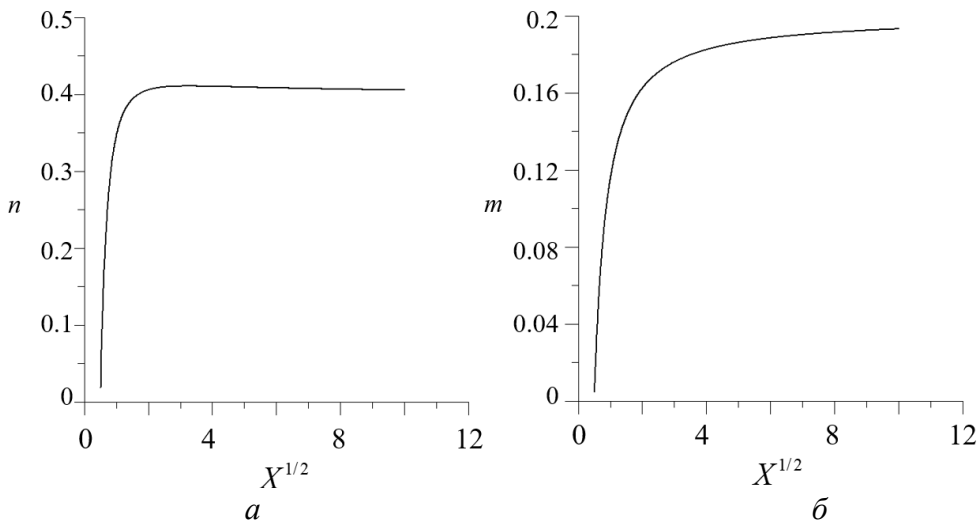


Рис. 3.2.4. Залежності показників степеневого росту  $n = \frac{d \ln \Delta X^i}{d \ln t}$  (а),

та  $m = \frac{d \ln R}{d \ln t}$  (б) від безрозмірної товщини фазового прошарку  $\sqrt{x}$ .

У цьому випадку показник  $m$  зростає до 0.2, а показник  $n$  – до 0.4 в процесі росту фази.



## Висновки до параграфу 3.2

Вище ми порівняли дві моделі, які одночасно розглядають твердофазну реакцію з ростом проміжної фази і латеральний ріст зерен у цій фазі. В моделі 1 латеральний ріст зерен впливає на швидкість росту фази, але сам не залежить від нього. В цій моделі латеральний ріст зерен викликається звичними капілярними силами і кривизною міжзеренних меж. Якщо при цьому рух меж зерен не гальмується домішками, то закон росту середнього латерального розміру мусить бути  $R \sim t^{1/2}$  ( $m = 0.5$ ), а відповідно закон росту фазової товщини мусить бути  $\Delta X \sim t^{1/4}$  ( $n = 0.25$ ). У випадку індукованої потоком коалесценції модель 1 дає  $n = m = 1/3$ . В моделі 2 латеральний ріст відбувається лише у новоутворених фазових прошарках і керується потоком, який приходить до інтерфейсу зі зростаючої фази. Такий індукований потоком латеральний ріст зерен при замороженій об'ємній дифузії повинен забезпечувати степеневі часові залежності (3.2.16а,б) із показником  $m = 0.2$  для латерального розміру зерен і  $n = 0.4$  для росту фазового прошарку. Відповідно є пряме “замовлення” експериментаторам – поміряти можливий градієнт латерального розміру зерен, який передбачає модель 2.

---

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ПАРАГРАФУ 3.2:

1. Poate, J. M., Tu, K. N., & Mayer, J. W. (Eds.). (1978). *Thin films: interdiffusion and reactions*. John Wiley & Sons.
2. Gurov, K. P., Kartashkin, B. A., & Ugaste, Y. E. (1981). Interdiffusion in multiphase metallic systems.
3. Van Loo, F. J. J. (1990). Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. *Progress in Solid State Chemistry*, 20(1), 47-99.
4. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems*. John Wiley & Sons.
5. Wagner, C. (1969). The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. *Acta Metallurgica*, 17(2), 99-107.
6. Gusak, A. M., & Storozhuk, N. (2019). Two remarks on Wagner integrated diffusion coefficient. *Metallophysics and Advanced Technologies*, 41(5), 583-593.
7. Odashima, N., Minho, O., & Kajihara, M. (2020). Formation of intermetallic compounds and microstructure evolution due to isothermal reactive diffusion at the interface between solid Co and liquid Sn. *Journal of Electronic Materials*, 49(2), 1568-1576.
8. Yamada, T., Miura, K., Kajihara, M., Kurokawa, N., & Sakamoto, K. (2005). Kinetics of reactive diffusion between Au and Sn during annealing at solid-state temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, 390(1-2), 118-126.

9. Mita, M., Miura, K., Takenaka, T., Kajihara, M., Kurokawa, N., & Sakamoto, K. (2006). Effect of Ni on reactive diffusion between Au and Sn at solid-state temperatures. *Materials Science and Engineering: B*, 126(1), 37-43.
10. Ghosh, G. (2000). Interfacial microstructure and the kinetics of interfacial reaction in diffusion couples between Sn–Pb solder and Cu/Ni/Pd metallization. *Acta materialia*, 48(14), 3719-3738.
11. Gösele, U., & Tu, K. N. (1982). Growth kinetics of planar binary diffusion couples: “Thin-film case” versus “bulk cases”. *Journal of Applied Physics*, 53(4), 3252-3260.
12. Gusak, A. M. (1994). Moving interphase interfaces as vacancy generators, vacancy gradients, nonparabolic growth and all that. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1133-1138.
13. Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2002). Kinetic theory of flux-driven ripening. *Physical Review B*, 66(11), 115403.
14. Tu, K. N., Gusak, A. M., & Sobchenko, I. (2003). Linear rate of grain growth in thin films during deposition. *Physical Review B*, 67(24), 245408.
15. Gusak, A. M., Hodaj, F., & Schmitz, G. (2011). Flux-driven nucleation at interfaces during reactive diffusion. *Philosophical Magazine Letters*, 91(9), 610-620.
16. Gusak, A. M., Chen, C., & Tu, K. N. (2016). Flux-driven cellular precipitation in open system to form porous Cu<sub>3</sub>Sn. *Philosophical Magazine*, 96(13), 1318-1331.
17. Gusak, A., Abdank-Kozubski, R., & Tyshchenko, D. (2015). Grain growth in open systems. In *Diffusion Foundations* (Vol. 5, pp. 229-244). Trans Tech Publications Ltd.
18. Gusak, A., & Storozhuk, N. (2017). Diffusion-Controlled Phase Transformations in Open Systems. In *Handbook of Solid State Diffusion, Volume 2* (pp. 37-100). Elsevier.
19. Patterson, B. R., & Liu, Y. (1992). Relationship between grain. *Metallurgical Transactions A*, 23(9), 2481-2482.
20. Gusak, A. M., & Yarmolenko, M. V. (1993). A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples. *Journal of applied physics*, 73(10), 4881-4884.
21. Van Dal, M. J. H., Gusak, A. M., Cserháti, C., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2001). Microstructural stability of the Kirkendall plane in solid-state diffusion. *Physical review letters*, 86(15), 3352.
22. Shang, P. J., Liu, Z. Q., Pang, X. Y., Li, D. X., & Shang, J. K. (2009). Growth mechanisms of Cu<sub>3</sub>Sn on polycrystalline and single crystalline Cu substrates. *Acta Materialia*, 57(16), 4697-4706.
23. Coffey, K. R., Clevenger, L. A., Barmak, K., Rudman, D. A., & Thompson, C. V. (1989). Experimental evidence for nucleation during thin-film reactions. *Applied physics letters*, 55(9), 852-854.
24. Gusak, A. M., Dubiy, O. V., & Kornienko, S. V. (1991). Zarodysheobrazovaniye promezhutochnykh faz pri vzaimnoy diffuzii (Nucleation of intermediate phases upon interdiffusion). *Ukrainian Journal of Physics*, 36, 286-291.

25. Gusak, A. M., & Bogatyrev, A. O. (1994). Nachal'naya stadiya reaktsionnoy diffuzii: Neskol'ko novykh rezul'tatov. *Metallofiz. Noveish. Tekhnol*, 16(9), 28-38.
26. Hodaj, F., Gusak, A. M., & Desre, P. J. (1998). Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids: influence of the embryo shape. *Philosophical Magazine A*, 77(6), 1471-1479.
27. Gusak, A. M., Hodaj, F., & Bogatyrev, A. O. (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(12), 2767.
28. Lucenko, G., & Gusak, A. (2003). A model of the growth of intermediate phase islands in multilayers. *Microelectronic engineering*, 70(2-4), 529-532.
29. Pasichny, M. O., & Gusak, A. M. (2005). Kinetics of lateral overgrowth of small Islands of an intermediate phase at an initial stage of reaction diffusion. *Металлофизика и новейшие технологии*, 27(8), 1001-1016.

### 3.3. Швидкий ріст зерен $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ на завершальній стадії реакції у зразках мідь-рідке олово-мідь (А. М. Гусак)

*Результати цього параграфа отримані спільно з К. N. Tu (Dept. of Materials Science and Engineering, University of California at Los Angeles, Los Angeles, CA, USA), Chih Chen (Dept. of Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan). Автори параграфа належить лише теоретична модель явища. Експериментальна частина роботи належить співавторам по статті*

Gusak, A. M., Tu, K. N., & Chen, C. (2020). Extremely rapid grain growth in scallop-type  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  during solid–liquid interdiffusion reactions in micro-bump solder joints. *Scripta Materialia*, 179, 45-48.

В реакціях формування паяних контактів, тобто при взаємній дифузії між твердим металом і рідким припоєм, важливим етапом є утворення і ріст інтерметалічних сполук, особливо зубцеподібних зерен  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [1-17].

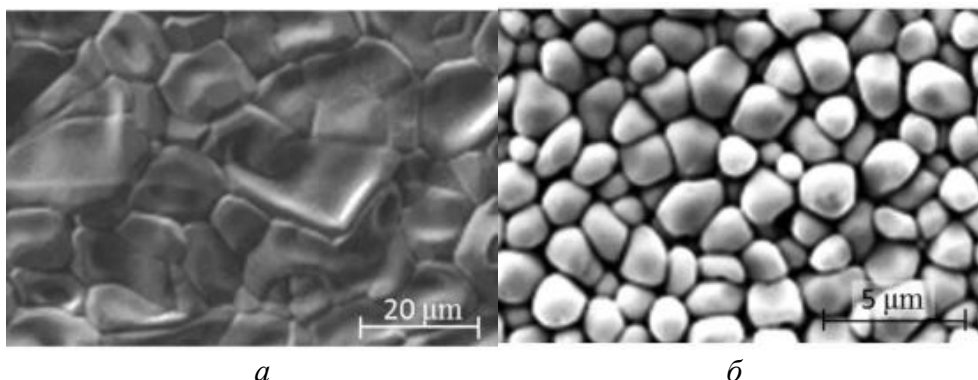
Відомо, що межі зерен  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  можуть змочуватись рідким припоєм [3, 4, 13]. Експериментально, в цьому можна перекоонатись безпосередньо: Спочатку проведемо реакцію міді з рідким припоєм на протязі кількох хвилин. Якщо після цього стравити залишки припою, то побачимо характерну картину зубцеподібних зерен  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (Рис. 3.3.1б). Якщо ж після реакції з рідким припоєм понизимо температуру нижче евтектичної (а саме, до  $150^\circ\text{C}$ ), і продовжимо реакцію з припоєм у твердому стані, протягом 24 годин, і лише після цього стравимо залишки припою, то отримаємо доволі плоску морфологію (Рис. 3.3.1а). Якщо перед стравлюванням знову підвищимо температуру і розплавимо припой, то морфологія знову вернеться до Рис. 3.3.1б.

Типове паяне з'єднання – це зазвичай сендвіч мідь-припой-мідь, який має відповідно два інтерфейси (“верхній” і “нижній”) між припоєм і міддю. Таким чином, маємо два ансамблі зубців, “обличчям один до одного”. Якщо розмір паяного контакту відповідає з'єднанню С-4 (controlled-collapsed-chip-connection), яке має діаметр біля 100 мікрон, зубцеподібні зерна сполуки по обидва боки з'єднання безпосередньо не взаємодіють і не дотикаються.

Кінетика росту зубців описується теорією індукованої потоками коалесценції (FDR – Flux Driven Ripening). Як детально описано в [3, 4, 7] і в нашій попередній монографії, кінетика і морфологія процесу тісно взаємопов'язані і мають наступні особливості:

1) Зерна інтерметаліду відділені одне від одного (принаймні частина їх) тонкими рідкими каналами, внаслідок енергетичної вигідності змочування міжзеренних границь  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  рідким оловом.

2) Зерна  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  мають приблизно плоску межу з мідною підкладкою (точніше, з тонким прошарком іншої фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , який у свою чергу формує майже плоску межу з мідною підложкою), і наближено сферичну межу з рідким припоєм.



*Рис. 3.3.1. Морфологія  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  у процесі реакції між міддю та евтектичним припоєм SAC у твердому стані (а) та в рідкому стані (б). Знімки зроблені після травлювання залишкового припою. Видно, що при взаємодії з рідким припоєм зерна фази розділені і мають зубцеподібну форму.*

3) Зерна інтерметаліду відділені одне від одного (принаймні частина їх) тонкими рідкими каналами, внаслідок енергетичної вигідності змочування міжзеренних границь  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  рідким оловом.

4) Зерна  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  мають приблизно плоску межу з мідною підкладкою (точніше, з тонким прошарком іншої фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , який у свою чергу формує майже плоску межу з мідною підложкою), і наближено сферичну межу з рідким припоєм.

5) Ріст прошарку, тобто продовження реакції, відбувається не за рахунок дифузії атомів міді через зерна  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  з подальшою реакцією з оловом на інтерфейсі  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$ , а за рахунок швидкої дифузії атомів міді через тонкі рідкі канали між зернами у рідкий припій, який виявляється пересиченим по міді біля крупніших зерен (які з цієї причини ростуть) і недосиченим біля дрібніших зерен (які з цієї причини розчиняються). При цьому великі зерна ростуть і в “висоту”, і “вбік”, поїдаючи сусідні дрібніші зерна. Таким чином, загальне наростання об’єму фази супроводжується укрупненням латеральних розмірів зерен, яке можна називати і коалесценцією. Однак коалесценція ця незвичайна, “неконсервативна” – вона

відбувається у відкритій системі зерен проміжної фази, яка пропускає через себе потоки речовини.

6) При неконсервативній коалесценції об'єм фази вже не сталий, а зростає з часом, а натомість майже сталою залишається сумарна площа зерен. (Нагадаємо – при звичній, консервативній коалесценції об'єм майже сталий а площа зменшується [5,6]).

7) І швидкість росту середньої товщини фази, і швидкість росту середнього латерального розміру зерен наближено задовольняють степеневому закону  $t^{1/3}$ .

В скороченій і спрощеній формі наша теорія FDR може бути викладена так.

### 3.3.1. Основні наближення

Форма зубця являє собою півсферу (Рис. 5.3.2). Позначаючи площу поверхні між зубцями і міддю як  $S^{total}$ , врахуємо той очевидний геометричний факт, що загальна площа поверхні між напівсферичними зубцями і розплавленим припоєм дорівнює подвоєній  $S^{total}$ :

$$S^{scallops/melt} = \sum_{i=1}^N 2\pi R_i^2 = 2 \cdot \sum \pi R_i^2 = 2S^{total} = const. \quad (3.3.1)$$

Уся мідь, що надходить з мідної підкладки, йде на нарощування зубців, так що вихідним потоком міді з області коалесценції в об'єм можна знехтувати. Це справедливо, принаймні, для невеликих кульок припою, оскільки, наприклад, 100-мікронна кулька стає насиченою міддю за 10 секунд.

Поверхнева дифузія міді вздовж інтерфейсу зубець/мідь не є контролюючим процесом (вужькою ланкою).

Оскільки ріст зубця повинен протікати одночасно зі зменшенням його сусідів, розглянутий процес є коалесценцією. Даний процес протікає при двох накладених в'язях. Перша (геометрична) – площа поверхні зони реакції не змінюється. Друга – умова збереження речовини; ми вважаємо, що всі вхідні потоки міді  $J_{in}$  йдуть на ріст зубців. Точніше кажучи, в принципі є ще вихідний потік міді  $J_{out}$  із зони реакції, але для невеликих (від десяти до ста мікрон товщиною) крапель припою він швидко прямує до нуля (тобто краплина припою швидко стає насиченою міддю).

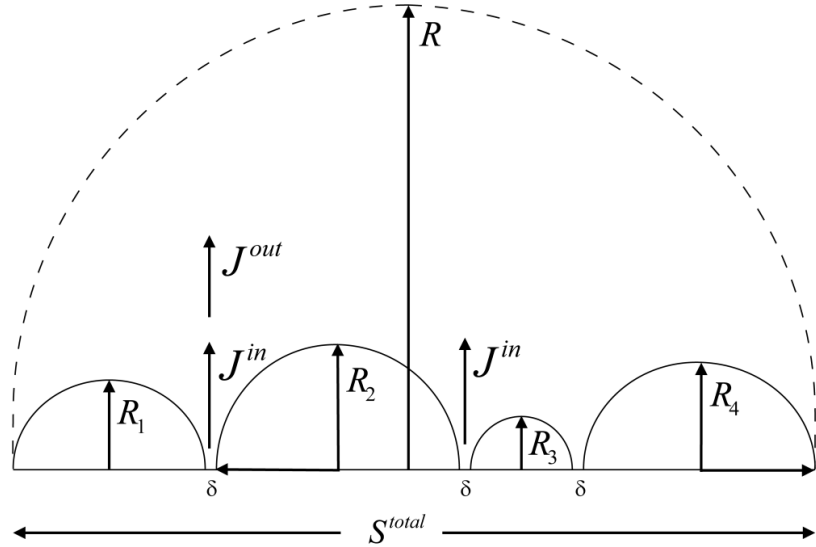


Рис. 3.3.2. Схематична діаграма січної масиву зубців на Si.  $J_{in}$  – потік міді, що входить з підкладки у розплав через канали і використовується для росту зубців,  $J_{out}$  – вихідний потік міді, що не була використана для дорошування інтерметалідного прошарку. Для невеликих крапель припою він швидко прямує до нуля (тобто краплина припою швидко стає насиченою міддю).

### 3.3.2. Основні рівняння

Нехай  $f(t, R)$  – функція розподілу за розмірами, так що повна кількість зерен на одиницю площі і середнє значення радіуса, відповідно, рівні

$$N(t) = \int_0^{\infty} f(t, R) dR, \quad \langle R^m \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} R^m f(t, R) dR. \quad (3.3.2)$$

Умову сталості площі інтерфейсу запишемо у формі:

$$\sum_{i=1}^N \pi R_i^2 = \int_0^{\infty} \pi R^2 f(t, R) dR = S^{total} - S^{free} \cong S^{total} = const. \quad (3.3.3)$$

Площа поверхні каналів для міді (на одиниці площі мідної підкладки) дорівнює:

$$S^{free} = \int_0^{\delta} \frac{\delta}{2} 2\pi R f(t, R) dR. \quad (3.3.4)$$

Об'єм зростаючого інтерметалічного зубця:

$$V_i = \sum_{i=1}^N \frac{2}{3} \pi R_i^3 = \int_0^{\infty} \frac{2}{3} \pi R^3 f(t, R) dR. \quad (3.3.5)$$

Важливим наближенням нашої відкритої системи є умова збереження речовини, за якої весь вхідний потік витрачається на ріст зубця:

$$n_i C_i \frac{dV_i}{dt} = J^{in} S^{free}, \quad (3.3.6)$$

( $n_i$ ,  $C_i$  – атомна густина і мольна частка міді в інтерметаліді). Густина вхідного потоку описується законом Фіка з середнім градієнтом, рівним відношенню різниці  $\Delta C = C^b - C^e$  рівноважної концентрації міді (у припої) з підкладкою й інтерметалідом відповідно до (Рис. 3.3.3) і середньої ширини зони реакції, рівній приблизно середньому радіусу зерна.

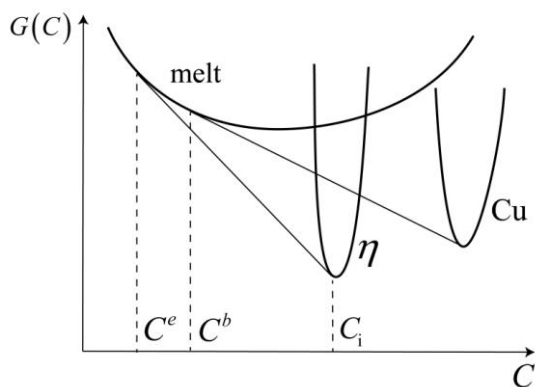


Рис. 3.3.3. Схематична залежність вільної енергії Гіббса від складу. Квазірівноважна концентрація  $C_i$  у сплаві поблизу підкладки ( $C^b$ ), в інтерметалічному з'єднанні  $Cu_6Sn_5$  або  $\eta$ -фазі ( $C_i$ ) і у сплаві зі стабільною рівновагою з планарною  $\eta$ -фазою ( $C^e$ ). У цій схемі нехтується існуванням тонкого прошарку фази  $Cu_3Sn$  між  $Cu_6Sn_5$  і  $Cu$ . У цьому випадку (після появи прошарку  $Cu_3Sn$ ) величина визначається іншою спільною дотичною, але різниця  $C^b - C^e$  має той же порядок величини (біля одного процента).

$$J^{in} \cong -nD \frac{C^e - C^b}{\langle R \rangle} \quad (3.3.7)$$

( $n$  – кількість атомів у одиниці об'єму).



Оскільки ріст і зменшення зубців здійснюється поатомно, функція розподілу за розмірами повинна задовольняти умові неперервності у просторі розмірів:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial R}(f v_R), \quad (3.3.8)$$

де швидкість у просторі розмірів  $v_R$  – просто швидкість росту зубців, яка і визначається з рівняння густини потоку:

$$v_R = \frac{dR}{dt} \cong \frac{-j(R)}{n_i C_i}. \quad (3.3.9)$$

У класичній теорії коалесценції, для випадку сферичних зерен, оточених яких є пересичений твердий розчин, вирази для  $j(R)$  і  $u_R$  знаходяться з квазістаціонарного розв'язку рівняння дифузії для нескінченного простору навколо сферичного зерна з фіксованим пересиченням  $\langle C \rangle - C^e$ . У нашому випадку зубці майже дотикаються один до одного. Тому використовувати класичне наближення не можна. У FDR контролюючим процесом є дифузія атомів міді по каналах, оскільки коалесценція, при якій площа поверхні зберігається, не була б можливою без росту, а ріст неможливий без вхідних потоків. За умови збереження площі швидкість коалесценції буде контролюватися вхідним потоком, і цей потік буде повністю перерозподілятися між зубцями. Потік у/з кожний(ого) зубець(ця) буде пропорційний різниці між середнім хімічним потенціалом міді  $\mu$  у зоні реакції (ми вважаємо його однаковим скрізь – наближення середнього поля) і хімічним потенціалом  $\mu_\infty + \frac{\beta}{R}$  на поверхні зубець-розплав:

$$j(R) = -L \left( \mu - \mu_\infty - \frac{\beta}{R} \right), \quad (3.3.10)$$

де параметри  $L$ ,  $\mu$  самоузгоджено визначаються з двох основних умов – сталості площі й збереження маси.

Рівняння (3.3.2)-(3.3.10) приводять до наступного рівняння для функції розподілу:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{k}{9} \frac{\langle R \rangle}{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( \left( \frac{1}{\langle R \rangle} - \frac{1}{R} \right) \cdot f \right), \quad (3.3.11)$$

де швидкість росту  $k$  визначається з умов вхідного потоку, а не через поверхневий натяг, як у випадку теорії Ліфшиця-Сльозова:

$$k = \frac{9 n}{2 n_i} \frac{D(C^b - C^e)\delta}{C_i} \quad (3.3.12)$$

Можна знайти [3,4] аналітичний розв’язок цього рівняння у вигляді часової залежності для середнього куба радіуса:

$$\langle R^3 \rangle = kt, \quad \langle R \rangle \cong \frac{k^{1/3}}{1.095} t^{1/3}$$

$$f(t, R) = \frac{\text{const}}{t} \cdot \varphi\left(u = \frac{R}{\langle R \rangle}\right),$$

де

$$\varphi(u) = 0.0169 \cdot \frac{u}{(2-u)^4} \cdot \exp\left(-\frac{4}{2-u}\right), \quad 0 < u < 2, \quad (3.3.13)$$

$$\int_0^2 \varphi(u) du = 1$$

Вигляд розподілу аналогічний функції Хіллера для росту зерен (Рис. 3.3.4).

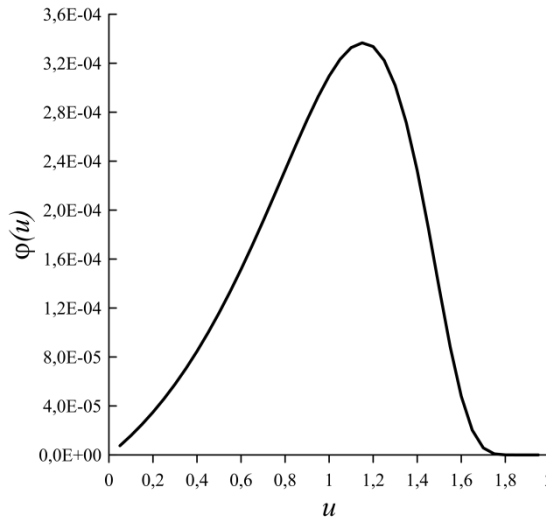


Рис. 3.3.4. Автомодельна функція розподілу зерен  $\varphi(u)$ ,  $u = R/\langle R \rangle$  при індукованій потоком коалесценції в реакційній зоні.

Описана щойно картина взаємодії міді з розплавленим припоєм на основі олова добре описує процес до моменту, коли протилежні ряди зубців починають “змикатися”.

Зерна фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  у сучасних тривимірних інтегральних схемах мають розміри від 10 до 20 мікрон, а товщина прошарку припою на контакті – всього 10 мікрон, [12-16], так що верхні і нижні зубці можуть фактично торкатися один одного, як видно з Рис. 3.3.5. Дуже цікаве недавнє спостереження наших колег із Тайваню (National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan) полягає в тому, що після зустрічі

зерен вони швидко зливаються в одне зерно стовпчатого типу, так що межі зерен всередині не спостерігається [12] – див. Рис. 3.3.5с. Вже було кілька сповіщень про це унікальне явище [7-11], але першу модель його ми запропонували в статті [18]. Головна ідея полягає в тому, що швидкий ріст зерен обумовлюється рідким станом меж зерен (рідкими каналами між зернами) і відповідно їхньою високою рухливістю завдяки швидкій дифузії атомів від зерна до зерна через рідкий канал.

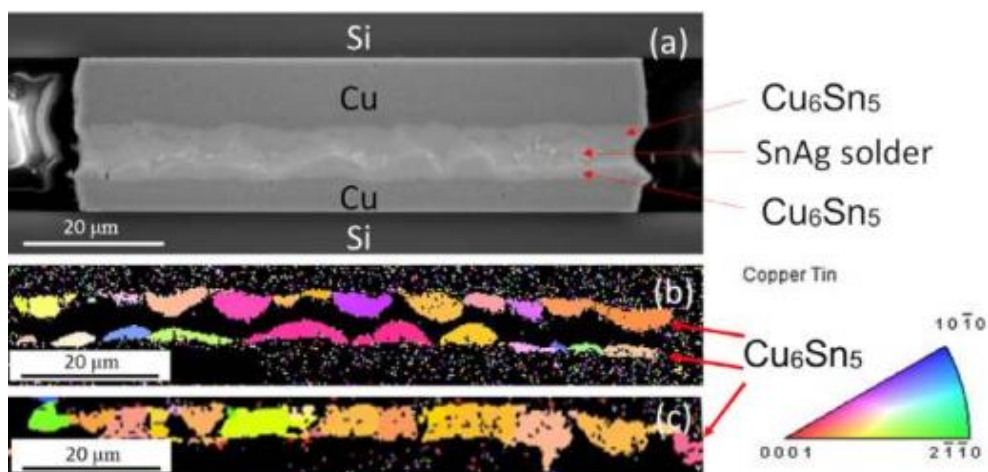


Рис. 3.3.5.(див. [18]) Зустрічний ріст зубців фази  $Cu_6Sn_5$  у контактах бутербродного типу. Після зустрічі двох зерен вони дуже швидко формують одне стовпчатое зерно з єдиною орієнтацією зверху донизу: (a) РЕМ-зображення контакту після 3 хвилин твердо-рідкофазної реакції при  $260\text{ }^\circ\text{C}$ , початкова товщина припою 10 мікрон; (b) карта орієнтацій зерен, отримана методом EBSD (Electron backscatter diffraction); (c) орієнтації зерен після злиття.

На рисунку 3.3.5 видно, що після того, як протилежні зубці наближаються один одному назустріч і рідкого припою між ними залишається мало, ситуація різко змінюється: протилежні зерна фази  $Cu_6Sn_5$  якимось чином перетворюються в одне зерно. Результатом є перетворення зубцеподібної морфології в бамбукову, коли кожне зерно ніби проростає від “нижнього” інтерфейсу з міддю до “верхнього”.

Змочування міжзеренних меж інтерметаліду рідким припоєм означає виконання енергетичної умови

$$\gamma_{GB} \equiv \gamma_{\eta/\eta} > 2\gamma_{\eta/liq} \quad (3.3.13)$$

де  $\gamma_{GB} = \gamma_{\eta/\eta}$ ,  $\gamma_{\eta/liq}$  – це відповідно поверхневі натяги міжзеренної межі в  $Cu_6Sn_5$  і інтерфейсу між зерном  $Cu_6Sn_5$  і рідким припоєм. Взагалі, поверхневий натяг міжзеренної межі залежить від розорієнтації сусідніх зерен. Найвище значення поверхневого натягу досягається для

висококутових границь, і такі межі безсумнівно змочуються. Якщо ж межа малокутова, то умова змочування (3.3.13) може і не виконуватись. Тому для пояснення явища швидкого формування бамбукових зерен ми можемо розрізнити дві можливих причини:

1) Безпосереднє (швидке) пряме злиття двох зерен з утворенням міжзеренної малокутової межі, для якої  $\gamma_{GB} \equiv \gamma_{\eta/\eta} < 2\gamma_{\eta/liq}$ . Тоді бамбукове “зерно” представляє насправді два зерна, розділених малокутовою межею, яку важко спостерігати із-за малої розорієнтації та близького контрасту зображення цих зерен.

2) “Поїдання” одного зерна іншим (протилежним) завдяки великому потоку атомів через вузький, та ще й рідкий канал. Мала товщина каналу забезпечує досить велику рушійну силу (великий градієнт хімічного потенціалу), а рідкий стан каналу забезпечує високу рухливість (кінетичний коефіцієнт Онзагера).

Нехай умова (3.3.13) виконується для двох протилежних зерен. Коли ці два зерна наближаються одне до одного на рівноважну ширину  $\delta$  рідкого каналу (див. додаток до цього параграфа), безпосередня дифузія від одного зерна до протилежного через рідкий канал стає основною причиною росту одного зерна за рахунок іншого. Товщина каналу має нанометричний масштаб (див. додаток), що робить градієнт хімічних потенціалів між сусідніми зернами великим, хоча різниця потенціалів Гіббса Томсона  $\gamma_{\eta/melt}\Omega/R$  (обумовлена поверхневим натягом і різними радіусами кривизни) не така вже й велика:

$$|\text{grad } \mu| = \frac{|\mu_2 - \mu_1|}{\delta} = \frac{|\gamma_{\eta/melt}\Omega/R_2 - \gamma_{\eta/melt}\Omega/R_1|}{\delta} = \frac{\gamma_{\eta/melt}\Omega}{\delta} \left| \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right| \quad (3.3.14)$$

Тут  $\Omega$  – це атомний об’єм, радіус кривизни додатний для випуклої форми і від’ємний для увігнутої поверхні. У випадку, зображеному на Рис. 3.3.3, два радіуси майже рівні за модулем, але протилежні за знаком, так що  $\left| \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right| = \frac{2}{R}$ . Рисунок 3.3.6 – це

схематична діаграма рідких каналів і двох протилежних зубців  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Густина потоку міді через канал рівна:

$$J_{Cu} = \frac{1}{\Omega} \frac{C_{Cu}^{melt} D_{Cu}^{melt}}{kT} \frac{\mu_2 - \mu_1}{\delta} \left( \frac{\text{atoms}}{m^2 s} \right) \quad (3.3.15)$$

Тут  $C_{Cu}^{melt}$  мольна частка атомів міді у припої, а  $C_{Cu}^{melt}/\Omega$  – це кількість атомів міді на одиницю об’єму припою. Ми вважаємо, що потік атомів олова підлаштовується під потік міді для того, щоб забезпечити збереження стехіометрії інтерметаліду  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , оскільки у

залишках рідкої фази все ще знаходиться велика кількість атомів олова. Локальна швидкість руху інтерфейсу визначається рівнянням балансу потоків (відношенням стрибка потоків до стрибка концентрацій):

$$V = \frac{1}{C_i - C_{Cu}^{melt}} (\Omega J_{Cu} - 0) = \frac{C_{Cu}^{melt} D_{Cu}^{melt}}{(C_i - C_{Cu}^{melt}) kT} \frac{\mu_2 - \mu_1}{\delta} \left( \frac{m}{s} \right) \quad (3.3.16)$$

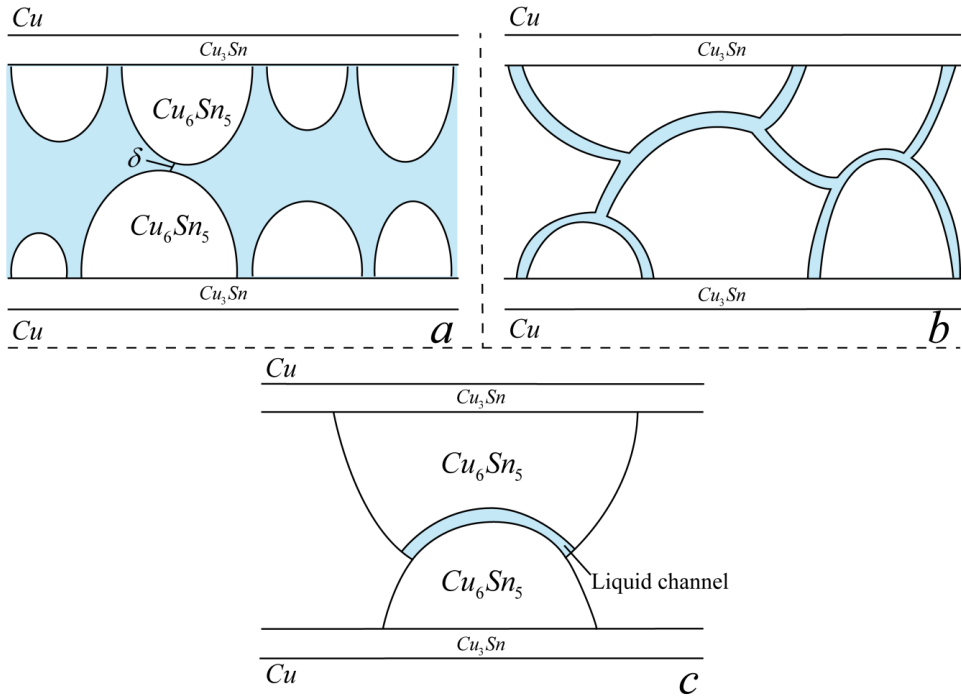


Рис. 3.3.6. Схематична картина дотику зерен через рідкий канал і поїдання одного зерна (на рисунку - нижнього) зустрічним (верхнім).

Тут  $C_i \equiv C_{Cu}^\eta$ ,  $C_{Cu}^{melt}$  – це атомні частки Cu в сполуці  $Cu_6Sn_5$  і в рідкому олові, 0 – це потік всередині зерна. Скориставшись оцінкою (3.3.14) для рушійної сили, отримуємо:

$$V \approx \frac{4C_{Cu}^{melt} D_{Cu}^{melt}}{(C_i - C_{Cu}^{melt}) kT} \frac{\gamma_{\eta/melt} \Omega}{R} \quad (3.3.17)$$

Ми беремо наступні розумні оцінки параметрів:

$$C_{Cu}^\eta = \frac{6}{11}, C_{Cu}^{melt} = 0.01, \gamma = 1 \frac{J}{m^2}, \Omega = 10^{-29} \frac{m^3}{atom},$$

$$D_{Cu}^{melt} = 10^{-9} \frac{m^2}{s}, R = 5 \cdot 10^{-6} m, \delta = 1.5 \cdot 10^{-9} m$$

Тоді отримуємо  $V = 7.5 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s}$ . Отже, час утворення бамбукового зерна висотою 30 мікрон із двох зустрічних зерен складе біля  $\left(\frac{30 \cdot 10^{-6}}{2}\right) / 7.5 \cdot 10^{-6} = 2$  секунди. Це дійсно дуже швидко, що відповідає експериментальним спостереженням.

Порівняємо цей результат із часом вирощування зубців радіусом 15 мікрон к звичному для нас процесі індукованої потоками коалесценції [3]:

$$R^3 \approx \frac{9 D_{Cu}^{melt} (C_{Cu}^{melt/\eta} - C_{Cu}^{melt/\varepsilon})}{2 C_{Cu}^\eta} \delta \cdot t, \quad (3.3.18)$$

Тут  $C_{Cu}^{melt/\eta}$ ,  $C_{Cu}^{melt/\varepsilon}$  – це відповідно мольні частки міді у рідкому розчині в рівновазі з фазами  $\eta(Cu_6Sn_5)$  і  $\varepsilon(Cu_3Sn)$ , різниця цих концентрацій складає трохи менше відсотка. Тоді

$$t \approx \frac{2 C_{Cu}^\eta R^3}{9 D_{Cu}^{melt} (C_{Cu}^{melt/\eta} - C_{Cu}^{melt/\varepsilon}) \delta} \approx \frac{12 / 11 \cdot 10^{-15}}{9 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-9}} \approx 6060 \text{ sec}$$

Величини 2 секунди і 6060 секунд розрізняються в 3000 разів. Фізична причина такої різниці полягає в тому, що при реакції з припоєм ріст зубців контролюється потоком атомів міді “вздовж” вузьких каналів, а ріст зерен на завершальній стадії контакту – потоками “через” ці вузькі канали (тобто в перпендикулярному напрямі). Звичайно, це спрощення, оскільки в першому випадку рушійна сила є хімічною і суттєво перевищує капілярні сили.

### Додаток до параграфу 3.3. Оцінка товщини рідкого каналу

Останніми роками нами були зроблені кілька спроб оцінити товщину рідкого каналу як експериментально, так і теоретично [14-16]. Поки що, неможливо зробити це прямим спостереженням, оскільки канали при охолодженні і виготовленні зразків перетворюються у міжзеренні межі. Строго кажучи, ми маємо парадокс: із-за вигідності реакції олова із вхідним потоком міді, канали мусять усі перетворитись на інтерметаліди; але з іншого боку, це приведе до утворення великокутових меж, що невигідно відповідно до рівняння (3.3.13).

Нехай канал товщиною  $\delta$  розташований між двома паралельними сторонами сусідніх зерен. Із-за пересичення розплаву міддю в процесі індукованої потоком коалесценції [3], деяка гетерофазна флуктуація породжує зародок фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , який є твердим мостиком між двома зернами. Нехай цей міст («спайка») має форму диску “висотою”  $\delta$  і радіусом  $R$ .

Циліндр складається із двох зіставлених циліндрів висотами  $\delta_1, \delta_2$ ,  $\delta_1 + \delta_2 = \delta$ , які є продовженнями кристалічних структур двох сусідніх зерен. (Цілком може бути, що одна з цих висот рівна нулю, а інша –  $\delta$ , тобто міст може бути виростом одного з двох зерен).

Зміна потенціалу Гіббса із-за утворення диску рівна

$$\Delta G(R, \delta) = \left( -\frac{\Delta g_{\text{melt} \rightarrow \eta}}{\Omega} \right) \pi R^2 \delta + (\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/\text{liq}}) \cdot \pi R^2 + \gamma_{\eta/\text{liq}} \cdot 2\pi R \delta \quad (\text{A1})$$

Перший доданок пропорційний об’ємному стимулу перетворення,  $\Delta g_{\text{melt} \rightarrow \eta}$ . Як аналізувалось у [3] і згодом більш детально у [15], цей стимул може бути зведений до рушійної сили  $\Delta g_{\varepsilon+\text{solder} \rightarrow \eta}$  реакції  $2\text{Cu}_3\text{Sn} + 3\text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Другий доданок відповідає зміні поверхневої енергії при перетворенні двох інтерфейсів рідина-інтерметалід в одну міжзеренну межу. Третій доданок відповідає енергії бокової поверхні циліндра. Після простих перетворень це дає:

$$\Delta G(R, \delta) = \left( \gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/\text{liquid}} - \frac{\Delta g_{\varepsilon+\text{solder} \rightarrow \eta}}{\Omega} \delta \right) \cdot \frac{1}{2} \pi R^2 + \gamma_{\eta/\text{liq}} \cdot 2\pi R \delta \quad (\text{A2})$$

Залежність потенціалу Гіббса від радіусу диску при різних висотах (товщинах)  $\delta$  різна:

1) При  $\delta > \frac{\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/\text{liquid}}}{\Delta g_{\varepsilon+\text{solder} \rightarrow \eta}} \Omega$ , ця залежність має типову форму нуклеаційного бар’єру .

2) При  $\delta < \frac{\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/\text{liquid}}}{\Delta g_{\varepsilon+\text{solder} \rightarrow \eta}} \Omega$  залежність є монотонно зростаючою

з ростом радіусу R.

Таким чином, існує певна критична товщина каналу, нижче якої подальше заповнення цього каналу інтерметалідом стає неможливим:

$$\delta^* = \frac{\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/\text{liquid}}}{\Delta g_{\varepsilon+\text{solder} \rightarrow \eta}} \Omega \quad (\text{A3})$$

Якщо ми візьмемо розумні оцінки:

$$\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/\text{liquid}} \approx 0.6 \frac{J}{m^2}, \Delta g_{\varepsilon+\text{solder} \rightarrow \eta} \approx 0.4 \frac{J}{\text{atom}}, \Omega \approx 10^{-29} m^3, \quad \text{ми}$$

отримаємо  $\delta^* \approx 1.5 \text{ nm}$ .

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ПАРАГРАФУ 3.3:

1. Kim, H. K., & Tu, K. N. (1995). Rate of consumption of Cu in soldering accompanied by ripening. *Applied physics letters*, 67(14), 2002-2004.
2. Kim, H. K., & Tu, K. N. (1996). Kinetic analysis of the soldering reaction between eutectic SnPb alloy and Cu accompanied by ripening. *Physical review B*, 53(23), 16027.
3. Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2002). Kinetic theory of flux-driven ripening. *Physical Review B*, 66(11), 115403.
4. Suh, J. O., Tu, K. N., & Tamura, N. (2007). Dramatic morphological change of scallop-type Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> formed on (001) single crystal copper in reaction between molten SnPb solder and Cu. *Applied Physics Letters*, 91(5), 051907.
5. Lifshitz, I. M., & Slyozov, V. V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of physics and chemistry of solids*, 19(1-2), 35-50.
6. Wagner, C. (1961). Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (Ostwald-reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 65(7-8), 581-591.
7. Attari, V., Ghosh, S., Duong, T., & Arroyave, R. (2018). On the interfacial phase growth and vacancy evolution during accelerated electromigration in Cu/Sn/Cu microjoints. *Acta Materialia*, 160, 185-198.
8. Hsiao, H. Y., Liu, C. M., Lin, H. W., Liu, T. C., Lu, C. L., Huang, Y. S., ... & Tu, K. N. (2012). Unidirectional growth of microbumps on (111)-oriented and nanotwinned copper. *Science*, 336(6084), 1007-1010.
9. Shen, Y. A., & Chen, C. (2017). Effect of Sn grain orientation on formation of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallic compounds during electromigration. *Scripta Materialia*, 128, 6-9.
10. Chen, C., Yu, D., & Chen, K. N. (2015). Vertical interconnects of microbumps in 3D integration. *MRS bulletin*, 40(3), 257.
11. Chang, Y. W., Cheng, Y., Xu, F., Helfen, L., Tian, T., Di Michiel, M., ... & Baumbach, T. (2016). Study of electromigration-induced formation of discrete



- voids in flip-chip solder joints by in-situ 3D laminography observation and finite-element modeling. *Acta Materialia*, 117, 100-110.
12. Yang, T. L., Aoki, T., Matsumoto, K., Toriyama, K., Horibe, A., Mori, H., ... & Kao, C. R. (2016). Full intermetallic joints for chip stacking by using thermal gradient bonding. *Acta Materialia*, 113, 90-97.
  13. Lin, H. W., Lu, C. L., Liu, C. M., Chen, C., Chen, D., Kuo, J. C., & Tu, K. N. (2013). Microstructure control of unidirectional growth of  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> in microbumps on  $\langle 111 \rangle$  oriented and nanotwinned Cu. *Acta materialia*, 61(13), 4910-4919.
  14. Tu, K. N., Ku, F., & Lee, T. Y. (2001). Morphological stability of solder reaction products in flip chip technology. *Journal of electronic materials*, 30(9), 1129-1132.
  15. Suh, J. O., Tu, K. N., Lutsenko, G. V., & Gusak, A. M. (2008). Size distribution and morphology of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> scallops in wetting reaction between molten solder and copper. *Acta Materialia*, 56(5), 1075-1083.
  16. Liashenko, O., Gusak, A. M., & Hodaj, F. (2014). Phase growth competition in solid/liquid reactions between copper or Cu<sub>3</sub>Sn compound and liquid tin-based solder. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(10), 4664-4672.
  17. Gusak, A. M., Liashenko, O. Y., & Hodaj, F. (2013). Models of phase formation, growth and competition in soldering-some new results. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, 269(16).
  18. Gusak, A. M., Tu, K. N., & Chen, C. (2020). Extremely rapid grain growth in scallop-type Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> during solid-liquid interdiffusion reactions in micro-bump solder joints. *Scripta Materialia*, 179, 45-48.

### 3.4. Індукований витоком олова комірковий розпад $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ у відкритій системі з утворенням пористої фази $\text{Cu}_3\text{Sn}$ (А. М. Гусак)

У 2014 році експериментальна група з Німеччини відкрила нову моду пороутворення при реакції міді з оловом. При цьому суцільна полікристалічна фаза  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  якимось чином втрачає частину олова і поступово перетворюється на порожнисту фазу  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  із печеристою (локально ламелярною) структурою. У 2015 році ці результати були повторені групою проф. Чі Чена (Тайвань). Нам вдалося висунути першу модель цього явища: витікання олова із фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (причини якого обговорюються) генерує одночасно пересичення по вакансіям і пересичення по міді, що приводить до перетворення евтектоїдного типу  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  (де  $\gamma$  – це фаза пустоти). Узагальнюючи теорію евтектоїдних перетворень на випадок відкритих систем і повного (завершеного) перетворення, вдається прогнозувати як період ламелярної структури, так і швидкість руху фронту перетворення.

#### 3.4.1. Вступ

Класичний комірковий розпад відбувається в закритих системах. [1-10] Нагадаємо, для прикладу, виділення олова при кімнатній температурі у сплаві складу  $\text{Pb} - 7 \text{ at. \% Sn}$  [6]. Цей процес відбувається, якщо гомогенізувати сплав при температурі  $150^\circ\text{C}$ , потім загартувати до кімнатної температури і тримати при ній. Виділення олова відбувається через зернограничну дифузію, оскільки об'ємна дифузія при кімнатній температурі заморожена. Морфологія виділення – це утворення ламелярних колоній. Ріст колоній відбувається шляхом видовження фазових смуг позаду рухомого фронту, вздовж якого і відбувається дифузія з розпадом. Ламелярна структура складається з повторюваних смуг олова і розчину олова в свинці. Зазвичай цей розпад неповний (незавершений), тобто принаймні один із продуктів розпаду залишається метастабільним і може далі зазнавати ще одного розпаду.

До недавнього часу комірковий розпад у відкритих системах не розглядався і не спостерігався. Однак нещодавно було відкрито утворення пористого інтерметалічного з'єднання  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  у мініатюрних припойних контактах (на основі безсвинцевих припоїв) на мідних електродах [7, 8]. Експериментально, пористий інтерметалід  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  утворюється, коли інтерметалід  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  у припойному з'єднанні перетворюється в пористий  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  шляхом поступової втрати олова у відкритій системі. Важливо, що вихідний потік атомів  $\text{Sn}$  із фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

одночасно реалізує два ефекти: (1) Пересичення вакансіями, яке призводить до зародження і росту пор, і (2) пересичення залишкової фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  атомами міді, що призводить до виділення і росту фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Таким чином, цей процес не може розглядатись як звичайний розпад пересиченої материнської фази, оскільки продуктом розпаду є не нова фаза в надрах старої фази, і не є смуги нової фази паралельно до проміжних смуг модифікованої старої фази. Також, цей процес не може розглядатись як просто ефект Френкеля (який часто називають кіркендалловим пороутворенням), оскільки кіркендаллове пороутворення – це акумуляція екстравакансій на боці швидкого дифузанта і їхнє об'єднання в пори в рамках існуючої фази. Натомість процес формування пористого  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  більш схожий на індуковане потоком евтектоїде перетворення, коли одна фаза одночасно перетворюється зразу в дві нових фази з новими структурами. Особливостями нашої ситуації є: (1) одна з двох фаз – це «фаза пустоти» (пора-канал); (2) система, що розпадається, є власне псевдопотрійною (A-B-V); і (3) перетворення індукується витоком олова із зони перетворення, тобто для успішного перетворення потрібне не лише вчасна сепарація вздовж рухомого фронту  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 / \text{Cu}_3\text{Sn}$ , але і достатньо ефективна вихідна дифузія олова вздовж перколюючої мережі порожніх каналів.

Ми тут пропонуємо механізм індукованого потоком евтектоїдного перетворення у відкритій системі для пояснення пористого  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  з печеристою (ламелярною) структурою. Ця структура складається з комірок, кожна з яких – це чергування смуг  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і пустоти, по поверхні яких виводиться назовні олово.

Спочатку ми опишемо експериментальні спостереження утворення пористого  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Після цього ми обговоримо необхідні і достатні умови такого утворення. Ми обговоримо і порівняємо кілька можливих механізмів. Нарешті дасться кінетичний аналіз коміркового розпаду у відкритій системі, який ми називаємо індукованим потоком комірковим розпадом.

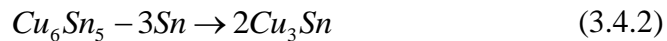
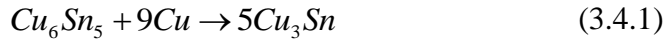
### **3.4.2. Експериментальні спостереження формування пористого $\text{Cu}_3\text{Sn}$**

Якщо взяти зразок бутербродного типу  $\text{Cu}/\text{SnAg}/\text{Cu}$ , спочатку розплавити припій, а через певний час перейти до твердофазної реакції при 150 градусах Цельсія, то контакт перетвориться в з'єднання зі структурою  $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$  [8]. В цих експериментах початкова товщина припойного прошарку складала від 20 до 30 мікрон, мідні прошарки по обидва боки від припою мали товщину порядку 50

мікрон, діаметр контакту - біля 100 мікрон. Після вичерпання припою на реакцію з міддю і утворення структури Cu/Cu<sub>3</sub>Sn/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/Cu<sub>3</sub>Sn/Cu подальший відпал проводиться при температурі від 200 до 300 градусів Цельсія протягом кількох сотень годин. На цьому етапі середній прошарок фази Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> поступово зменшується («з'їдається») від периферії до центру (Рис. 3.4.1), і замінюється пористою структурою фази Cu<sub>3</sub>Sn, аж до повного зникнення фази Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (Рис. 3.4.2).

Одночасно формується прошарок фази Cu<sub>3</sub>Sn на боковій стінці мідної «колони». Структура пористої фази Cu<sub>3</sub>Sn дуже відрізняється від структури тих прошарків Cu<sub>3</sub>Sn, які спочатку утворилися «знизу» і «зверху» від Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> – вона «пемзоподібна», ламелярна (Рис. 3.4.2б) і нагадує структуру коміркового розпаду у випадку, коли одна з двох фаз – це пустота.

Перетворення Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> у Cu<sub>3</sub>Sn може відбуватися двома способами:



Рівняння (3.4.1) описує реакцію в шаруватій структурі Cu/Cu<sub>3</sub>Sn/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, при цьому атоми міді дифундують через проміжний прошарок продукту реакції Cu<sub>3</sub>Sn і реагує з фазою Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> із утворенням Cu<sub>3</sub>Sn на інтерфейсі між Cu<sub>3</sub>Sn і Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Рівняння (3.4.2) описує видалення (власне, висмоктування) олова з фази Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> із утворенням Cu<sub>3</sub>Sn, або, іншими словами, розпад фази Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> на Sn і Cu<sub>3</sub>Sn. Рівняння (3.4.3) описує реакцію вивільнених атомів олова з міддю на боках мідних «колон». Як і слід було очікувати з огляду на закон збереження речовини, сума рівнянь (3.4.2) і (3.4.3) дає (3.4.1). Експериментально було знайдено, що бокові стінки мідних колон слугують стоком для атомів олова, які вилучаються з шару Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Об'ємна частка пор у пористому Cu<sub>3</sub>Sn була виміряна і склала приблизно 40%, що співпадає з теоретичним передбаченням. Жодного залишкового вільного олова в пористому Cu<sub>3</sub>Sn знайдено не було, що означає завершену реакцію з повним використанням вивільненого олова на реакцію з міддю [8].

Результат реакцій (3.4.1) і (3.4.2) однаковий, але морфологія і кінетика різні. Реакція (3.4.1) утворює суцільний прошарок Cu<sub>3</sub>Sn між Cu і Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> з ланцюжком нанопор вздовж інтерфейсу між Cu і Cu<sub>3</sub>Sn, а реакції (3.4.2-3.4.3) утворюють пористий Cu<sub>3</sub>Sn на місці з'єднання, а також прошарок Cu<sub>3</sub>Sn на бокових стінках міді.

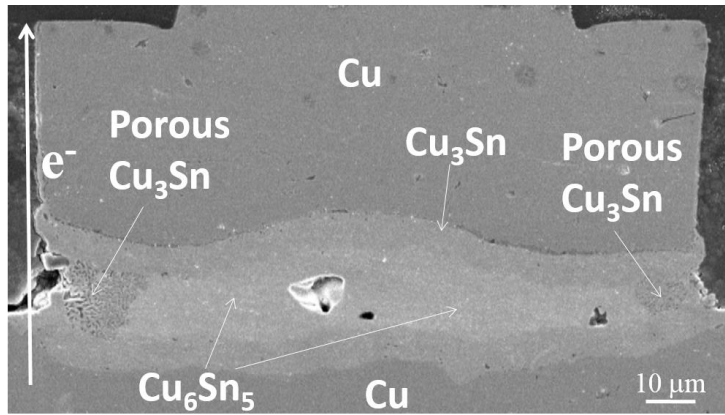


Рис. 3.4.1. Початок утворення пористої структури на периферії прошарку фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  посередині зразка бутербродного типу  $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$

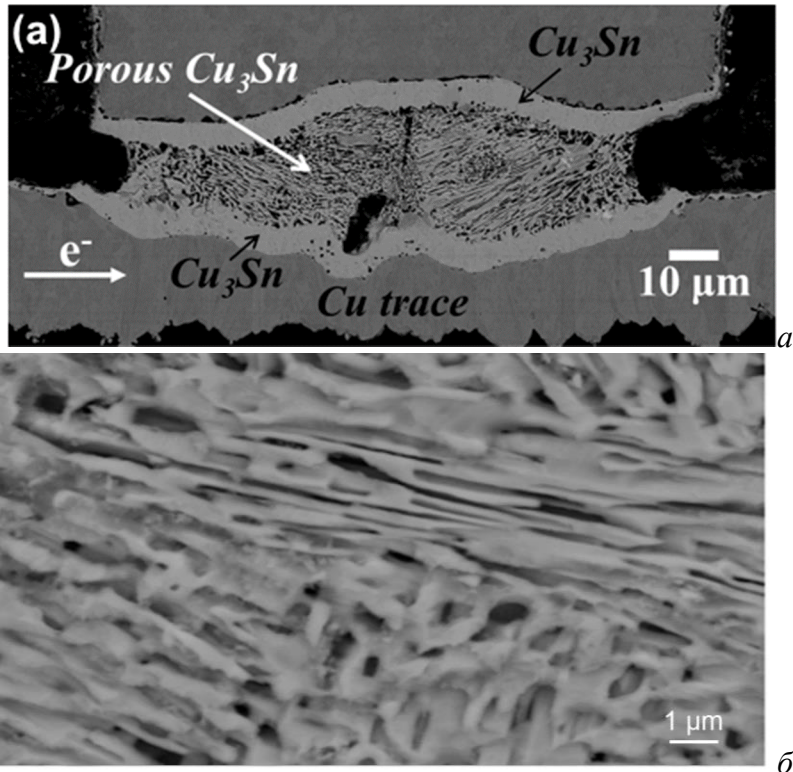


Рис. 3.4.2. (а) Завершення перетворення фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  на ламелярну пористу структуру ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ +витягнуті пори) і одночасне витікання олова назовні, реакція його з міддю та утворення бокових «язиків» фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  на боках мідних «колон». (б) Збільшене зображення деталей печеристої (пористої) структури.

Таким чином, хоч рушійна сила в обох реакціях аналогічна, але морфологія, еволюційний шлях і кінетика зовсім різні. Ще одна різниця полягає в утворенні великої кількості ламелярних інтерфейсів у пористому  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , а це вимагає додаткових затрат енергії.

Можна припустити, що два види реакції конкурують між собою. Коли реакція (3.4.1) сповільнюється, реакція (3.4.2-3) вступає в гру. Експериментально було виявлено, що існує певна критична товщина прошарку  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  між міддю і  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , нижче якої жодного формування печеристого  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  всередині шару  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  не починається. [8] Ще раз зазначимо, що морфологічно, ріст печеристого  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  починається з периферії шару  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і поступово просувається до центру контакту. Це підтримує уявлення про висмоктування олова назовні. Автори роботи [8] вважали, що олово «втягують» якісь незафіксовані реагенти у флюсі навколо припойного контакту. «Язики» інтерметаліду на сторонах мідних колон (Рис. 3.4.2а), як ми вважаємо, свідчать про те, що і без додаткових реагентів олову енергетично вигідно витікати з фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і вступати в реакцію з міддю, утворюючи  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . – Це і є рушійна сила процесу індукованого потоком коміркового розпаду.

Зазначимо також, що у великих припойних контактах жодного формування печеристого  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  не було помічено – причина цього в тому, що в таких контактах завжди залишається ще чимало непрореагованого припою, тобто немає потреби міді колон витягувати його з  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

### 3.4.3. Необхідні і достатні умови утворення $\text{Cu}_3\text{Sn}$

На основі вказаних вище експериментальних фактів, ми можемо сформулювати наступні необхідні та достатні умови формування пористого  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  в малих припойних контактах:

(1) Існує критична товщина прошарку  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  при реакціях у зразках бутербродного типу  $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ . Нижче критичної товщини, домінують реакції типу 1 із ростом суцільного прошарку  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  між міддю і  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Із експерименту, ця критична товщина десь від 5 до 10 мікрон, в залежності від температури. Вище критичної товщини починається реакція другого типу, а реакція першого типу сповільнюється.

(2) В контакті не лишається вільного олова, яке не прореагувало.

(3) Недалеко від контакту існує сток для олова, який ініціює витік олова із  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  із подальшим розпадом і пороутворенням. Розпад є повним, тобто в кінці реакції всередині пористого  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  немає залишкового  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

(4) Температура реакції мусить бути достатньо високою, щоб атоми олова могли дифундувати по поверхнях і досягти стоків. В усякому разі, нижче 170 °С печеристий  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  не утворюється.

Для підтримки сформульованих вище умов, ми пропонуємо три міркування:

Перше – енергетична вигідність, друге – деформація завдяки зміні мольного об’єму при переході від  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  до  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  and Sn, третє – коміркова преципітація з утворенням ламелярної пористої структури.

### 3.4.3.1 Чи може бути, що $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ спочатку розпадається на $\text{Cu}_3\text{Sn}$ і олово, яке потім дифундує назовні, лишаючи позаду пусті канали?

Тут ми проаналізуємо, з точки зору термодинаміки, можливість проходження реакції відповідно до рівняння (3.4.2). Рис. 3.4.3 показує концентраційні залежності двох проміжних між Cu і Sn при 523 К [11,12].

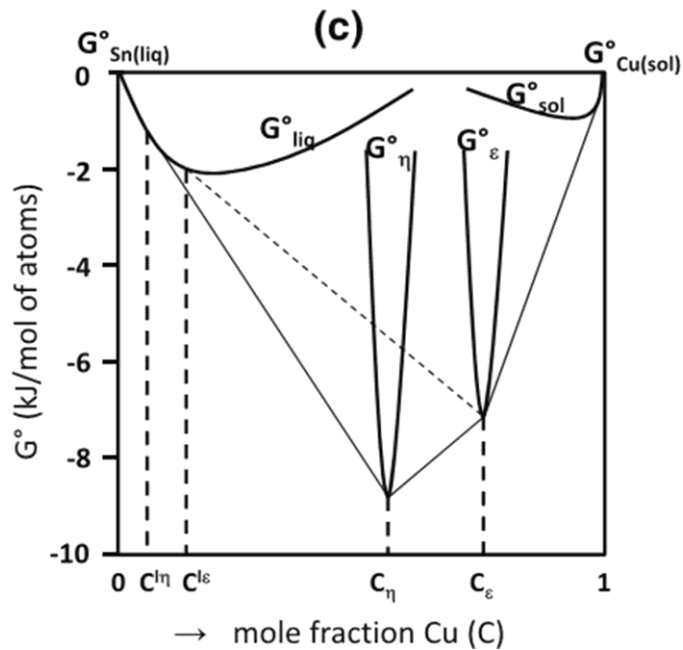


Рис. 3.4.3. Концентраційні залежності потенціалу Гіббса для твердих розчинів на основі міді та олова та двох багатих оловом фаз  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Видно, що термодинамічно вигідне утворення фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  із міді та олова, із олова та  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , утворення фази із міді та  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Розпад же  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  на  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і олово термодинамічно не вигідний.

Ми можемо перекопатися, що розпад  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  на  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і Sn термодинамічно не вигідний, оскільки нижня точка кривої потенціалу

Гіббса для фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  знаходиться нижче за спільну дотичну між кривою потенціалу розчину на основі олова і кривою потенціалу фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

Втім, «нижче» ненабагато. При температурі 523 К термодинамічна рушійна сила утворення  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  із (замість розпаду на...)  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  та Sn рівна

$$\Delta g_{2\cdot\text{Cu}_3\text{Sn}+3\cdot\text{Sn}\rightarrow\text{Cu}_6\text{Sn}_5} = 1.42 \cdot 10^{-21} \text{ J / atom}, \quad (3.4.4)$$

що насправді є доволі малою величиною, хоч і додатною. Отже, прямий розпад ізольованого зразка  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  на  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і майже чисте олово не вигідний.

### 3.4.3.2. Акумуляція розтягуючих напруг під час росту прошарку $\text{Cu}_3\text{Sn}$ між Cu і $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

Інший типовий аргумент при обговоренні пороутворення або інших морфологічних змін – це незбереження об'єму під час взаємної дифузії та реакцій. Цей аргумент детально обговорюється ще з часів аналізу руху маркерів у ефекті Кіркендалла.

Оцінимо зміну об'єму в реакції першого типу  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 9\text{Cu} \rightarrow 5\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

Молярні об'єми фаз  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , Cu і  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  відповідно наступні:

$$V^{\text{molar}} (\varepsilon \equiv \text{Cu}_3\text{Sn}_1) = 35.01 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}.$$

$$V^{\text{molar}} (\text{Cu}) = 7.16 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}, V^{\text{molar}} (\eta \equiv \text{Cu}_6\text{Sn}_5) = 118.72 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}$$

Повний об'єм лівої частини реагентів у реакції (3.4.1) рівний:

$$V^{\text{left-hand}} = 1 \cdot \Omega^{\text{molar}} (\text{Cu}_6\text{Sn}_5) + 9 \cdot \Omega^{\text{molar}} (\text{Cu}) = 183.16 \text{ cm}^3 \quad (3.4.5)$$

Повний об'єм правої частини у (3.4.1) рівний

$$V^{\text{right-hand}} = 5 \cdot \Omega^{\text{molar}} (\text{Cu}_3\text{Sn}) = 175.05 \text{ cm}^3 \quad (3.4.6)$$

Відносна зміна об'єму від'ємна:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx -0.045, \quad (3.4.7)$$

тобто реакція призводить до розтягу. Однак навіть якщо весь цей надлишковий об'єм піде на пороутворення, то частка пор не перевищить 4.5 %, що очевидно, на порядок менше за 40 відсотків, які реально спостерігаються у пористому  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Таким чином, зміна мольних об'ємів не може пояснити експериментальні спостереження пористості в  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

У випадку жорсткої фіксації всіх сторін контакту відносна дилатація в мінус 4.5 % мусить генерувати розтягуючі напруги порядку



гігапаскалей. Як ми щойно обговорили, такий розтяг не може забезпечити 40 процентів пустоти, але може зробити нуклеацію пор набагато легшою. Це могло би пояснити існування критичної товщини прошарку  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , нижче якого реакція другого типу не може початися.

### 3.4.3.3. Комірковий розпад на $\text{Cu}_3\text{Sn}$ і пори

Існують дві морфології фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  з порами: (1) суцільний прошарок  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  з Кіркендалловими (фактично, Френкелевими) порами біля інтерфейсу з міддю, які утворюються завдяки тому, що мідь дифундує через цю фазу швидше за олово; (2) пориста фаза  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  із множиною видовжених ламелярних пор усюди, як показано на Рис. 3.4.2б., отримана, найімовірніше завдяки швидкій дифузії олова до зовнішніх границь вздовж мережі поверхонь сполучених каналів (за умови що кластер каналів перколює).

Щоб проаналізувати пороутворення другого типу, ми робимо наше базове припущення, що завдяки вихідній дифузії олова фаза  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  поступово перетворюється на двофазну зону, яка містить паралельні смуги фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  із певною шириною “a” і пусті канали шириною “b”. Така ламелярна (a+b)-структура періодично повторюється всередині комірки.

Щоб розглянути кінетику процесу, припустимо, що в об’ємі фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  основним дифузантом є мідь, зате на вільній поверхні фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  основним дифузантом є олово. Для спрощення, припустимо, що поверхнева дифузія олова набагато за поверхневу дифузію міді. Це припущення здається розумним із огляду на низьку температуру плавлення олова. У цьому випадку олово виходить по поверхням порожніх каналів на периферію, а потім по зовнішній поверхні аж до місць зустрічі з чистою міддю, формуючи бокові «язики» («вирости») фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Однак якась рухливість міді вздовж інтерфейсів  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$  теж потрібна для того, щоб збагачувати шляхом дифузії вздовж інтерфейсу новоутворену фазу  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  від рівня стехіометрії 5 до 6 до рівня стехіометрії 3 до 1, хоч ці шляхи й набагато коротші.

Ми можемо оцінити об’ємні частки  $a/(a+b)$  та  $b/(a+b)$  кристалічного  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  та порожніх каналів/пор, використовуючи рівняння (3.4.2). Якщо 3 моля олова виходить назовні шляхом поверхневої дифузії, то мольний об’єм  $118.72 \text{ cm}^3$  фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  перетворюється в два мольних об’єми фази of  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ :  $2 \times 35.01 \text{ cm}^3 = 70.02 \text{ cm}^3$ . Залишок – це об’єм утвореної порожнини,  $118.72 - 2 \times 35.01 \text{ cm}^3 = 48.7 \text{ cm}^3$ .

Таким чином, частка порожнини мусить бути (якщо нехтувати релаксаційними ефектами)  $b/(a+b) = 48.7/118.72 = 0.41$ . Відповідно,

$a/(a+b) = 0.59$ . Тому пориста фаза  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  містить близько 40 % порожнини, а відношення  $b/a = 41/59$ .

Зазначимо, що якби всі атомні об'єми були рівні, то відношення  $b/a$  було би іншим, а саме  $3/8$ . Це тому що умовна «молекула»  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  має 11 атомів, із яких 3 мігрують геть і заміщуються трьома вакансіями, а атомів залишаються для побудови двох умовних «молекул»  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Якщо припустити, що всі атомні об'єми однакові, то відношення об'єму порожнини до об'єму фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  мусило би бути рівним  $b/a = 3/8$ . У подальшому спрощеному аналізі ми будемо використовувати саме таке наближення,  $b/a = 3/8$ .

### 3.4.4. Кінетична модель індукованого потоком коміркового розпаду

В кінетичному аналізі ми сконцентруємося на дифузії та на збереженні олова, яке дифундує назовні і залишає за собою порожні канали. Однак неможливо описати ріст (власне, видовження) порожнього каналу без урахування дифузії міді вздовж рухомого інтерфейсу. Ми для спрощення будемо вважати і рухомий інтерфейс « $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  /  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  + порожні канали», і перпендикулярні йому канали плоскими і перпендикулярними інтерфейсу. (В більш повній і строгій теорії необхідно врахувати нахил каналів до інтерфейсу, який насправді спостерігається.) На Рис. 3.4.4,  $V$  – це швидкість руху вказаного інтерфейсу углиб залишку фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

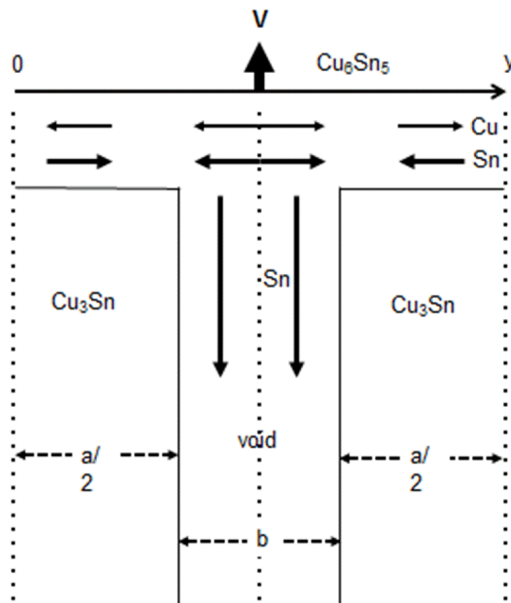


Рис.3.4.4. Схема індукованого потоком коміркового розпаду.

У нашій моделі, вихідна дифузія олова відбувається в два кроки: (I) вздовж інтерфейсу довжиною  $a$  (товщина елементарної смуги  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) між фазами  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , і (II) вздовж інтерфейсу довжиною  $b$  (товщина елементарної порожньої смуги) між  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і краєм порожнього «коридора». Ці два кроки позначені на Рис. 3.4.4 жирними стрілками, перпендикулярними до вектора швидкості руху інтерфейсу. Після цього, олово продовжує міграцію до зовнішньої поверхні і далі аж до зустрічі з чистою міддю на боковій стороні контакту – це показано жирними стрілками, протилежними за напрямом вектору швидкості інтерфейсу. Тут ми не описуємо зародження такої структури, а лише ріст [6,9]. В моделі росту важливо проаналізувати напрями і величини потоків як олова, так і міді вздовж різних інтерфейсів. Спрощену версію такого аналізу ми приводимо нижче у припущенні однаковості всіх атомних об'ємів:

Один моль  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  втрачає три моля  $\text{Sn}$  і перетворюється в 2 моля  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і в три моля вакансій. На Рис. 3.4.5 ми поділяємо один моль  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  на дві частини: «ліва» частина містить  $8/11$  моля  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і «під нею» безпосередньо два моля  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , і «права» частина, яка містить  $3/11$  моля  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і «під нею» безпосередньо порожній «коридор». «Ліва» частина представлена шириною  $a/2$  у  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , а «права» частина представлена шириною  $b/2$  у  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Для лівої частини це значить, що  $(8/11) \times 6 = 48/11$  молей міді перетворюються на 6 молів міді, тобто для реакції ліва частина мусить отримати (шляхом дифузії вздовж інтерфейсу)  $6 - 48/11 = 18/11$  моль атомів міді.

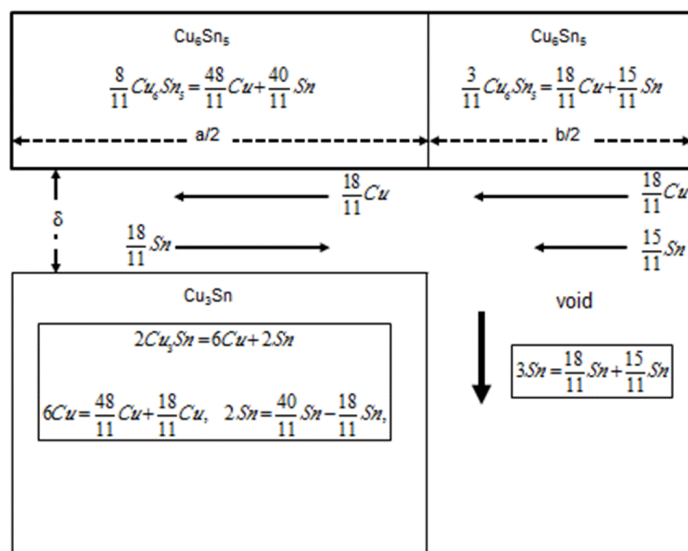


Рис. 3.4.5. Пропорції перерозподілу і реакцій компонентів.

З іншого боку,  $(8/11) \times 5 = 40/11$  молів атомів олова перетворюються в два моля атомів олова, і для цього ліва частина мусить віддати  $40/11 - 2 = 18/11$  молів атомів олова. Таким чином, «ліва» частина обмінює  $18/11$  молів олова на таку ж кількість атомів міді – це означає взаємну дифузію олова і міді вздовж інтерфейсу  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

«Права» частина віддає і мідь, і олово (бо за нею внизу – порожнина), тобто віддає  $18/11$  молів міді і  $15/11$  молів олова, що якраз відповідає стехіометрії фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Таким чином, у «правій» частині інтерфейсу потоки міді і олова не протилежні, а співнаправлені, і їхнє відношення відповідає відношенню молярних часток у інтерметаліді (Рис. 3.4.5).

Тепер розглянемо рушійні сили вказаних на рисунку 3.4.5 потоків. Для олова рушійна сила очевидна – це зменшення хімічного потенціалу олова при реакції на мідній стінці, тобто це рушійна сила реакції  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 9\text{Cu} \rightarrow 5\text{Cu}_3\text{Sn}$ , яка в нашому випадку кінетично реалізується шляхом спочатку інтерфейсної, а згодом поверхневої дифузії олова. Потік міді вздовж інтерфейсу  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$  виникає для компенсації вказаного потоку олова, яке «притягується» назовні. Механізмом вирівнювання потоків може бути інтерфейсний ефект Кіркендалла або компенсуючий градієнт напруг – тут ми це питання залишаємо «на відкуп» природі, яка просто «вимушена» забезпечувати збереження речовини.

У «правій» частині, потоки міді і олова співнаправлені і пропорційні до стехіометричних часток, що забезпечує повне зникнення матеріалу за фронтом, який рухається вгору. Термодинамічна причина цього наступна: коли олово зменшує свою концентрацію, концентрація міді збільшується, а значить, збільшується і хімічний потенціал міді. А далі мідь мігрує в сторону зменшення свого хімічного потенціалу, тобто до «краю коридора».

Нижче, ми сформулюємо і розв'яжемо рівняння для дифузії олова вздовж двох інтерфейсів -  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$  («ліва» частина) і  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /порожнина («права» частина). При цьому ми виберемо вісь «у» горизонтальною, вздовж інтерфейсів. Важливо буде надалі зшити розв'язки для правої і лівої частин.

#### **3.4.4.1. «Ліва» частина, $|y| < a/2$ : Дифузія олова вздовж інтерфейсу $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$**

Дифузія олова вздовж рухомого інтерфейсу у його власній системі відліку, із врахуванням бокових (вхідного і вихідного потоків

відносно інтерфейсу) описується дуже схоже на модель Кана для рухомого фронту при класичному комірковому розпаді [2, 10]

$$\frac{\partial C_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}}{\partial t} = D_{Sn}^{int\eta/\varepsilon} \frac{\partial^2 C_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}}{\partial y^2} + \frac{V}{\delta} (C_{Sn}^{\eta} - C_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}(y)). \quad (3.4.8)$$

Як завжди, припускаємо квазістаціонарність процесу, тоді

$$D_{Sn}^{int\eta/\varepsilon} \frac{\partial^2 C_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}}{\partial y^2} \approx \frac{V}{\delta} (C_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}(y) - C_{Sn}^{\eta}). \quad (3.4.9)$$

Якщо початок координат осі «у» розмістити по центру інтервала «а», то розв'язок рівняння (3.4.) є симетричним:

$$C_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}(y) = A_L \cdot \cos h\left(\frac{y}{\lambda_L}\right) + B_L, \quad (3.4.10)$$

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{D_{Sn}^{int\eta/\varepsilon} \delta}{V}}.$$

Константа  $A_L$  може бути знайдена з умови збереження кількості атомів олова на інтервалі «а/2», де  $W$  – ширина інтерфейсу («третій вимір»),  $\delta$  (біля 0.5 nm) – товщина інтерфейсу,  $\delta \cdot W$  – площа перерізу інтерфейсу:

$$-D_{Sn}^{int\eta/\varepsilon} \frac{\partial C_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}}{\partial y} \Big|_{y=a/2} \cdot \delta \cdot W \cdot t = (C_{Sn}^{\eta} - C_{Sn}^{\varepsilon}) V t \frac{a}{2} W, \quad (3.4.11)$$

або

$$-\frac{A_L}{\lambda_L} \cdot \sinh \frac{a}{2\lambda_L} = \frac{Va}{2D_{Sn}^{\eta/\varepsilon} \delta} (C_{Sn}^{\eta} - C_{Sn}^{\varepsilon}),$$

таким чином

$$A_L = -\frac{(a/2\lambda_L)}{\sinh(a/2\lambda_L)} (C_{Sn}^{\eta} - C_{Sn}^{\varepsilon}). \quad (3.4.12)$$

Природньо припустити, що над центром смуги  $Cu_3Sn$  (в точці  $y = 0$ ), інтерфейсна концентрація повинна співпадати з концентрацією в інтерметаліді  $Cu_6Sn_5$ . Ця умова дає нам другу константу  $B_L$ :

$$C_{Sn}^{\eta} = A_L \cdot \cos h\left(\frac{0}{\lambda_L}\right) + B_L = A_L + B_L \Rightarrow B_L = C_{Sn}^{\eta} - A_L. \quad (3.4.13)$$

**3.4.4.2. «Права» частина»,**  $a/2 < |y| < a/2 + b, \left( \left| y - \frac{a+b}{2} \right| < \frac{b}{2} \right) :$

**Дифузія олова вздовж інтерфейсу  $Cu_6Sn_5$ /порожнина**

Знову ж таки, дифузія олова вздовж рухомого інтерфейсу у його власній системі відліку записується схоже на модель Кана і схоже на (3.4.8), але з урахуванням того, що у цій частині за фронтом наступає пустота:

$$\frac{\partial C_{Sn}^{int\eta/void}}{\partial t} = D_{Sn}^{int\eta/void} \frac{\partial^2 C_{Sn}^{int\eta/void}}{\partial y^2} + \frac{V}{\delta} (C_{Sn}^\eta - C_{Sn}^{int\eta/void}(y)). \quad (3.4.14)$$

Квазістаціонарне наближення:

$$D_{Sn}^{int\eta/void} \frac{\partial^2 C_{Sn}^{int\eta/void}}{\partial y^2} \approx \frac{V}{\delta} (C_{Sn}^{int\eta/void}(y) - C_{Sn}^\eta). \quad (3.4.15)$$

Якщо координата «у» відлічується від центру інтервалу «b», то розв'язок має бути симетричним:

$$C_{Sn}^{int\eta/void}(y) = A_R \cdot \cos h \left( \frac{y}{\lambda_R} \right) + B_R, \quad (3.4.16)$$

$$\lambda_R = \sqrt{\frac{D_{Sn}^{int\eta/void} \delta}{V}}.$$

Константу  $A_R$ , знову ж таки, можна знайти з умови збереження олова на  $b$ -інтервалі:

$$-D_{Sn}^{int\eta/void} \frac{\partial C_{Sn}^{int\eta/void}}{\partial y} \Big|_{y=(a+b)/2+b/2} \cdot \delta \cdot W \cdot t = (C_{Sn}^\eta - 0) V t \frac{b}{2} W, \quad (3.4.17)$$

тобто

$$A_R = -\frac{(b/2\lambda_R)}{\sinh(b/2\lambda_R)} C_{Sn}^\eta. \quad (3.4.18)$$

Знову ж таки, природньо припустити, що по центру цієї частини інтерфейсу (за якою наступає пустота), тобто при  $y = (a+b)/2$ , концентрація мусить співпадати зі стехіометричною концентрацією сполуки  $Cu_6Sn_5$ . Ця умова дає нам другу константу  $B_R$ .

$$C_{Sn}^\eta = A_R \cdot \cos h \left( \frac{0}{\lambda} \right) + B_R = A_R + B_R \Rightarrow B_R = C_{Sn}^\eta - A_R \quad (3.4.19)$$

Ще однією природньою граничною умовою є умова неперервного зшивання концентрацій «лівої» і «правої» частин інтерфейсу в точці їх сполучення:

$$A_L \cdot \cosh\left(\frac{a}{2\lambda_L}\right) + B_L = A_R \cdot \cosh\left(\frac{b}{2\lambda_R}\right) + B_R,$$

$$\text{або} \quad A_L \cdot \left(\cosh\left(\frac{a}{2\lambda_L}\right) - 1\right) = A_R \cdot \left(\cosh\left(\frac{b}{2\lambda_R}\right) - 1\right), \quad (3.4.20)$$

або

$$\begin{aligned} & \frac{(a/2\lambda_L)}{\sinh(a/2\lambda_L)} (C_{Sn}^\eta - C_{Sn}^\varepsilon) \cdot \left(\cosh\left(\frac{a}{2\lambda_L}\right) - 1\right) = \\ & = \frac{(b/2\lambda_R)}{\sinh(b/2\lambda_R)} (C_{Sn}^\eta) \cdot \left(\cosh\left(\frac{b}{2\lambda_R}\right) - 1\right) \end{aligned} \quad (3.4.21)$$

Ми вже знаємо, що, припускаючи однаковість усіх атомних об'ємів, ми отримуємо відношення  $b/a$  рівним  $3/8$ , тому ми можемо виразити « $b$ » через « $a$ » в рівнянні (3.4.21) і отримати трансцендентне рівняння для однієї невідомої величини « $a$ »:

$$\frac{\sinh\left(\frac{3}{8}a/2\lambda_R\right) \cosh\left(\frac{a}{2\lambda_L}\right) - 1}{\sinh(a/2\lambda_L) \cosh\left(\frac{3}{8}a/2\lambda_R\right) - 1} = \frac{C_{Sn}^\eta}{C_{Sn}^\eta - C_{Sn}^\varepsilon}. \quad (3.4.22)$$

Взявши наближено  $\frac{C_{Sn}^\eta}{C_{Sn}^\eta - C_{Sn}^\varepsilon} \approx \frac{20}{9}$  і вводячи безрозмірну невідому

величину  $x \equiv \frac{a}{2\lambda_L}$  і безрозмірний параметр

$$p \equiv \frac{3}{8} \frac{\lambda_L}{\lambda_R} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{D^{\text{int}\eta/\varepsilon}}{D^{\text{int}\eta/\text{vacuum}}}}, \quad (3.4.23)$$

отримуємо остаточний вид трансцендентного рівняння:

$$\frac{\sinh(px) \cosh(x) - 1}{\sinh(x) \cosh(px) - 1} = \frac{C_{Sn}^\eta}{C_{Sn}^\eta - C_{Sn}^\varepsilon} = \frac{20}{9}. \quad (3.4.24)$$

У випадку  $p \equiv \frac{3}{8}$ ,  $\left(\frac{D^{\text{int}\eta/\varepsilon}}{D^{\text{int}\eta/\text{vacuum}}} = 1\right)$ , рівняння (3.4.24) має чисельний

розв'язок  $x \approx 1.9$ ,  
таким чином

$$a \approx 2 \cdot 1.9\lambda_L = 3.8 \sqrt{\frac{D^{\text{int}\eta/\varepsilon} \delta}{V}}, \quad b = \frac{3}{8} a \approx 1.42 \sqrt{\frac{D^{\text{int}\eta/\varepsilon} \delta}{V}}. \quad (3.4.25)$$

Ми отримали досить типове за формою співвідношення між швидкістю руху фронту перетворення і міжламельною відстанню.

Тепер розглянемо основне питання – як же знайти саму швидкість фронту перетворення? Після цього прогнозування періоду ламелярної структури буде елементарним.

У класичних роботах із звичного коміркового розпаду в закритих системах, питання визначення швидкості (і одночасно спряженого з нею періоду структури за фронтом) є важким і дискусійним. Зазвичай використовуються гіпотези екстремальності швидкості вивільнення потенціалу Гіббса або максимальної швидкості руху фронту або подібні гіпотези. Необхідність оптимізації пов'язана з незавершеністю коміркового розпаду, що дає додаткову ступінь вільності, яку приходится якось оптимізувати. В нашому випадку ситуація простіше, оскільки перетворення відбувається повністю. При цьому швидкість не оптимізується, а визначається однозначно зовнішньою рушійною силою, яка «висмоктує» олово зі сполуки і індукує преципітацію іншої фази і порожнин. І дійсно, жодного залишкового  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  у пористому  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  не помічено.

Повний потік олова назовні з квадратної площі  $W \cdot W$  можна виразити через швидкість руху фронту:

$$\begin{aligned} J_{\text{Sn}}^{\text{total}} &\approx \frac{W}{a+b} \cdot W \cdot \delta \cdot \left( -D_{\text{Sn}}^{\text{int}\eta/\varepsilon} \left. \frac{\partial C_{\text{Sn}}^{\text{int}\eta/\varepsilon}}{\partial y} \right|_{y=a/2} - D_{\text{Sn}}^{\text{int}\eta/\text{void}} \left. \frac{\partial C_{\text{Sn}}^{\text{int}\eta/\text{void}}}{\partial y} \right|_{y=(a+b)/2+b/2} \right) \approx \\ &\approx \frac{W^2 V}{a+b} \cdot \left( a(C_{\text{Sn}}^\eta - C_{\text{Sn}}^\varepsilon) + b(C_{\text{Sn}}^\eta - 0) \right) = \\ &= W^2 V \cdot \left( C_{\text{Sn}}^\eta - \frac{a}{a+b} C_{\text{Sn}}^\varepsilon \right) \approx \frac{W^2 V}{\bar{\Omega}^{\text{atomic}}} \cdot \left( \frac{5}{11} - \frac{8}{11} \frac{1}{4} \right) = \frac{3}{11} \frac{W^2 V}{\bar{\Omega}^{\text{atomic}}}. \end{aligned} \quad (3.4.26)$$

З іншого боку, його можна виразити із рівнянь типу Онзагера, де потік визначається як рухливість, помножена на рушійну термодинамічну силу:

$$J_{\text{Sn}}^{\text{total}} \approx 2 \frac{W}{a+b} W \delta \frac{(D_{\text{Sn}}^{\text{surf}})^*}{\bar{\Omega}^{\text{atomic}} kT} \frac{\Delta g}{l} \approx \frac{3}{11} \frac{W^2 V}{\bar{\Omega}^{\text{atomic}}}. \quad (3.4.27)$$

Тут  $D/kT$  – рухливість (згідно співвідношення Нернста-Ейнштейна),  $W/(a+b)$  – кількість ламелів на ширині  $W$ , множник 2 – враховує, що кожен коридор має дві стінки.

Прирівнюючи рівняння (3.4.26) і (3.4.27), отримуємо

$$V \approx \frac{22}{3} \cdot \frac{\delta (D_{\text{Sn}}^{\text{surf}})^*}{l(a+b)} \frac{\Delta g}{kT}. \quad (3.4.28)$$

Рівняння (3.4.28) тепер треба скомбінувати з (3.4.25). Тоді отримуємо остаточно:



$$V \approx 2 \cdot \frac{\delta \left( D_{Sn}^{surf*} \right)^2}{l^2 D^{int\eta/\varepsilon}} \left( \frac{\Delta g}{kT} \right). \quad (3.4.29)$$

Рівняння (3.4.29) і є наше теоретичне передбачення для руху фронту перетворення. Проведемо грубі оцінки. Рушійна сила утворення  $Cu_3Sn$  із  $Cu$  і  $Cu_6Sn_5$  (див. Рис. 3.4.3) є величиною порядку  $\Delta g \approx 0.75 \cdot 10^{-20} J$ ,  $T = 523K \Rightarrow \frac{\Delta g}{kT} \approx 1$ .

Оцінимо характерну ширину пористої зони у 50 мікрон.

Оцінюємо поверхневий коефіцієнт дифузії олова на поверхні  $Cu_3Sn$  з допомогою емпіричного правила (хоча воно зазвичай використовується для самодифузії в чистих металах)

$$D_{Sn}^{surf*} \approx 10^{-4} \frac{m^2}{s} \cdot \exp\left(-8.9 \frac{T^{melt}}{T}\right).$$

Згідно рівноважній фазовій діаграмі системи  $Cu-Sn$ , фаза  $Cu_3Sn$  розпадається до досягнення плавлення але недалеко від неї при температурі близько 950K. Отже, ми можемо взяти

$$T^{melt} = 950K, T = 523K. \text{ Тоді } D_{Sn}^{surf*} \approx 10^{-4} \cdot \exp\left(-8.9 \frac{950}{523}\right) \approx 10^{-11} \frac{m^2}{s}.$$

Це в 100 разів менше за дифузію в розплаві, але в 10 раз більше, ніж об'ємна дифузія перед плавленням. Тоді, згідно рівнянню (3.4.29), швидкість руху фронту перетворення приблизно рівна  $V \approx 0.8 \cdot 10^{-9} \frac{m}{s}$ .

За 10 годин це дає близько 30 мікрон, що дуже непогано узгоджується з експериментальними даними.

Тепер ми можемо оцінити періодичність ламелярної структури:

$$a \approx 2 \cdot 1.9 \lambda_L = 3.8 \sqrt{\frac{D^{int\eta/\varepsilon} \delta}{V}} \approx 3.8 \sqrt{\frac{10^{-13} \frac{m^2}{s} 10^{-9} m}{10^{-9} \frac{m}{s}}} \approx 1.3 \cdot 10^{-6} m$$

$$b = \frac{3}{8} a \approx 0.43 \cdot 10^{-6} m$$

(3.4.30)

Це теж дуже схоже по порядку величини на експериментальні дані (див. також Рис. 3.4.2б).

### Висновки до параграфу 3.4

Отже, нам вдалося запропонувати кінетичний механізм для недавно відкритого утворення пемзоподібної пористої сполуки  $Cu_3Sn$  (з ламелярною пористою структурою). А саме, відбувається індукований

потокком комірковий розпад  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 - 3\text{Sn} \rightarrow 2\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{пори}$ , у якому витікання олова з системи реалізується шляхом інтерфейсної та поверхневої дифузії вздовж і від рухомого фронту через перколюючу мережу новоутворених порожніх каналів. Перетворення є повним і тому теорія не вимагає оптимізації по додатковим параметрам. Результуючі формули (3.4.29, 3.4.3) добре корелюють із експериментом.

Запропонована модель Flux-Driven Cellular Decomposition (FDCD) може трактуватись як ще один приклад Flux-Driven Phase Transformations (FDPT) у відкритих системах. Попередньо були вивчені Flux-Driven Ripening (FDR) [11], Flux-Driven lateral Grain Growth (FDGG) [12,13], Flux-Driven Nucleation (FDN) [14].

---

#### **СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ПАРАГРАФУ 3.4:**

1. D. Turnbull, "Theory of cellular precipitation," *Acta Met.*, 1955, vol. 3, p. 55.
2. J. W. Cahn, "The kinetics of cellular segregation reactions," *Acta Met.*, 1959, vol. 7, p. 18.
3. M. Hillert, "On theories of growth during discontinuous precipitation," *Metal. Trans.* 3:2729–2741, (1972)
4. V.V. Slezov, "Kinetics of First-order Phase Transitions," Wiley-VCH, Berlin-Weinheim 2009
- A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan, "Diffusion-controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems," Wiley-VCH, Berlin, 2010.
5. K. N. Tu and D. Turnbull, "Morphology of Cellular Precipitation of Tin from Lead-Tin Bicrystals," *Acta Met.* 15, 369 (1967).
6. I Panchenko, K Croes, I De Wolf et al, "Degradation of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetallic compound by pore formation in solid-liquid interdiffusion Cu/Sn microbump interconnects," *Microelectronic Engineering* 117 (2014) p.26-34
7. Chen, Chih, Doug Yu, and Kuan-Neng Chen. "Vertical interconnects of microbumps in 3D integration." *MRS Bulletin* 40.03 (2015): 257-263.
8. K. N. Tu and D. Turnbull, "Morphology of Cellular Precipitation of Tin from Lead-Tin Bicrystals – II," *Acta Met.* 15, 1317 (1967).
9. K. N. Tu and D. Turnbull, "Analysis of Kinetics of Boundary Diffusion Limited Cellular Precipitation," *Scripta Met.*, 1, 173 (1967).
10. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements //Calphad. – 1991. – Т. 15. – №. 4. – С. 317-425.

11. Liashenko, Oleksii, Andriy M. Gusak, and Fiqiri Hodaj. "Phase growth competition in solid/liquid reactions between copper or Cu<sub>3</sub>Sn compound and liquid tin-based solder." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 25.10 (2014): 4664-4672.
12. Gusak, A. M., and K. N. Tu. "Kinetic theory of flux-driven ripening." *Physical Review B* 66.11 (2002): 115403.
13. Tu, K. N., A. M. Gusak, and I. Sobchenko. "Linear rate of grain growth in thin films during deposition." *Physical Review B* 67.24 (2003): 245408.
14. Gusak, Andriy, Rafał Kozubski, and Dmytro Tyshchenko. "Grain Growth in Open Systems." *Diffusion Foundations*. Vol. 5. Trans Tech Publications, 2015.
15. Gusak, Andriy M., Fiqiri Hodaj, and Guido Schmitz. "Flux-driven nucleation at interfaces during reactive diffusion." *Philosophical Magazine Letters* 91.9 (2011): 610-620.

### 3.5. Кінетична модель реакцій у потрійній системі Sn-Zn-Cu

(А. М. Гусак)

У недавній статті [1] з участю автора було виявлено спосіб суттєвого сповільнення швидкості росту припойного з'єднання на міді шляхом контрольованого додавання цинку в припій SnBiInZn. 5-компонентна система Cu-Sn-Zn-Bi-In наразі надто складна для теоретичного аналізу. Оскільки нас цікавлять лише конкуренція росту бінарних сполук  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{CuZn}$ , і  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ , ми суттєво спростимо постановку задачі, перейшовши до опису потрійної системи Cu-Sn-Zn, вважаючи (і це здається, так і є), що основна роль вісмута та індію полягає просто в зниженні евтектичної температури, а не у формуванні нових сполук при пайці. Щоб мати відповідність між реальною 5-компонентною системою і моделлю потрійної системи, ми перерахуємо реальну концентрацію (мольну частку), наприклад, цинку в 5-компонентній системі,  $C_{\text{Zn}} = N_{\text{Zn}} / (N_{\text{Cu}} + N_{\text{Sn}} + N_{\text{Zn}} + N_{\text{Bi}} + N_{\text{In}})$ , на ефективну частку в потрійній системі:  $C_{\text{ef-Zn}} = C_{\text{Zn}} / (C_{\text{Cu}} + C_{\text{Sn}} + C_{\text{Zn}})$ . Зокрема, два атомних процента цинку у 4-компонентному припої SnBiInZn відповідають ефективній концентрації біля чотирьох атомних процентів у бінарній системі Sn-Zn.

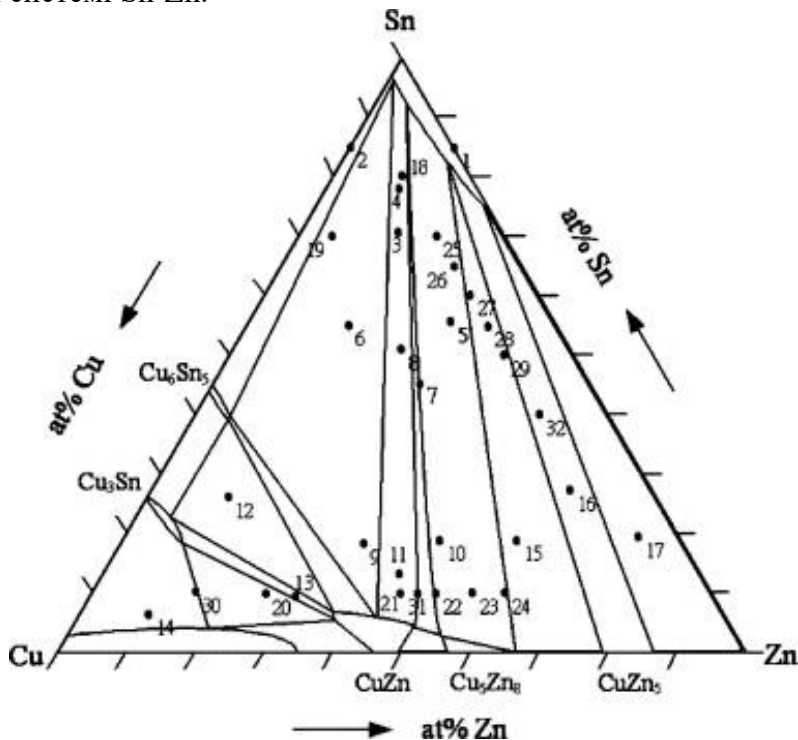


Рис. 3.5.1. Типовий ізотермічний зріз діаграми станів потрійної системи Cu-Sn-Zn.

Рис. 3.5.1 є типовим ізотермічним зрізом діаграми станів потрійної системи Cu-Sn-Zn [20]. Для нашого подальшого аналізу скористаємось ще більш спрощеною модельною діаграмою, яка містить лише три сполуки ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{CuZn}$  і  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ). Також, ми знехтуємо розчинністю олова у фазах Cu-Zn, міді у сплавах Sn-Zn, а також цинку в фазах Cu-Sn. Спрощена фазова діаграма показана на Рис. 3.5.2. На цьому рисунку зображені три альтернативних дифузійних шляхи, на яких формуються або лише сполука  $\text{CuZn}$  ( $\beta$ ), або зразу дві сполуки на стороні мідь-цинк  $\text{CuZn}$  ( $\beta$ ) і  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  ( $\gamma$ ), або сполука  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ) на стороні мідь-олово і сполука  $\text{CuZn}$  ( $\beta$ ) на стороні мідь-цинк.

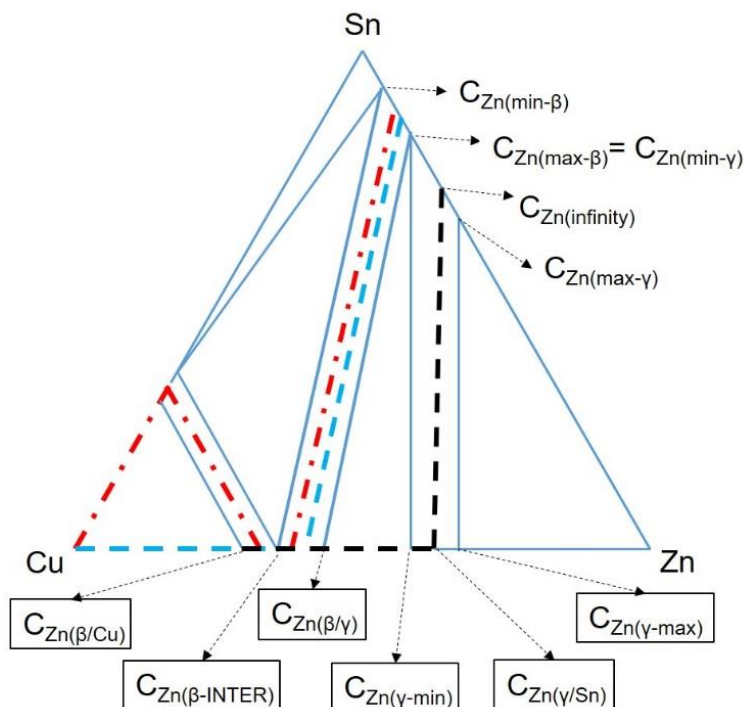


Рис. 3.5.2. Спрощена фазова діаграма та три альтернативних дифузійних шляхи: (а)  $\text{Cu-CuZn}(\beta)\text{-(Sn+Zn)}$ ; (б)  $\text{Cu-CuZn}(\beta)\text{-Cu}_5\text{Zn}_8(\gamma)\text{-(Sn+Zn)}$ ; (в)  $\text{Cu-Cu}_6\text{Sn}_5(\eta)\text{-CuZn}(\beta)\text{-(Sn+Zn)}$ .

Ми тут не будемо обговорювати умови реалізації того чи іншого дифузійного шляху [3,4]. У згаданій вище роботі [1] ми спостерігали, замість одного зі вказаних вище альтернативних дифузійних шляхів, четвертий шлях:  $\text{Cu-Cu}_5\text{Zn}_8\text{-(Sn+Zn)}$ . Цей шлях не відповідає рівноважній діаграмі на Рис. 3.5.2 і означає кінетичне пригнічення фази  $\text{CuZn}$ . Подібні ефекти добре відомі у бінарних системах (див. Розділ 2 нашої монографії). Впорядкована  $\beta$ -фаза має набагато менший коефіцієнт взаємної дифузії (і вагнерівський інтегральний по фазі

коефіцієнт), ніж перша зростаюча фаза ( $\gamma$ -фаза  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ). Існують як мінімум дві моделі, які пояснюють подібне кінетичне пригнічення (див. розділ 2 а також[4]) і ми їх тут розглядати не будемо.

Нижче ми формулюємо рівняння балансу потоків цинку і міді для дифузійного шляху (а)  $\text{Cu-Cu}_5\text{Zn}_8(\gamma)\text{-(Sn+Zn)}$ , показаного на Рис. 3.5.2, з тією поправкою, що начебто фаза  $\text{CuZn}$  взагалі не існує. Концентраційний профіль цинку показаний на Рис. 3.5.3.

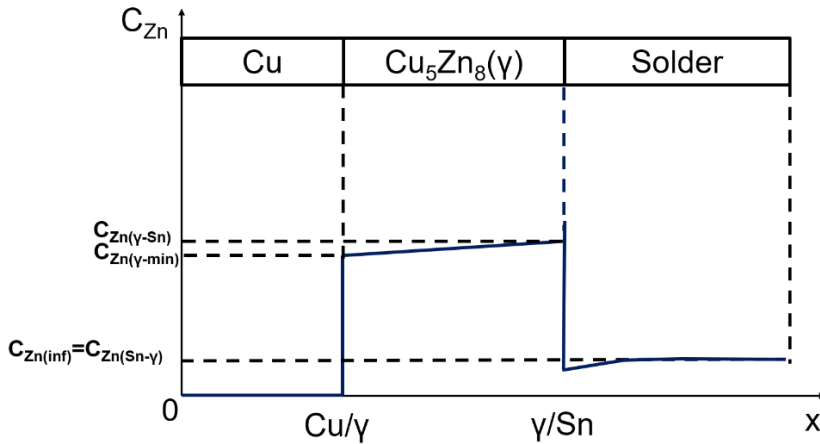


Рис. 3.5.3. Профіль концентрації цинку у випадку росту однієї проміжної бінарної фази  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ .

Немонотонний профіль на Рис. 3.5.3 міг би здатися дивним у випадку бінарної системи. Однак у потрійній системі так звана висхідна дифузія через інтерфейс  $\epsilon$ , можна сказати, типовим випадком – адже стрибок концентрації цинку вздовж коноди означає нульовий стрибок хімічних потенціалів. Так що потік цинку є нормальним, «східним» (антонім до «висхідного»), направленим у бік зменшення хімічного потенціалу.

Баланс потоків цинку на рухомій межі  $\text{Cu}/\gamma$ :

$$\left(C_{\text{Zn}}^{\gamma-\text{min}} - 0\right) \frac{dX^{\text{Cu}/\gamma}}{dt} = -D^{(\gamma)} \frac{C_{\text{Zn}}^{\gamma/\text{Sn}} - C_{\text{Zn}}^{\gamma-\text{min}}}{\Delta X} - 0 \quad (3.5.1)$$

Явне використання нуля у лівій частині цього рівняння нагадує нам про модельне припущення – відсутність розчинності цинку в міді при низьких температурах. А нуль у правій частині нагадує, що ми нехтуємо потоком цинку в матрицю міді при цій же низькій температурі. Явні нулі в наступних рівняннях мають аналогічне значення.

Рівняння балансу потоків міді на тій же межі  $\text{Cu}/\gamma$  є наступним:

$$\left(\left(1 - C_{\text{Zn}}^{\gamma-\text{min}}\right) - 1\right) \frac{dX^{\text{Cu}/\gamma}}{dt} = -D^{(\gamma)} \frac{\left(1 - C_{\text{Zn}}^{\gamma/\text{Sn}}\right) - \left(1 - C_{\text{Zn}}^{\gamma-\text{min}}\right)}{\Delta X} - 0 \quad (3.5.2)$$

Баланс потоків цинку на межі  $\gamma/\text{Sn}$ :

$$\left( C_{Zn}^{Sn/\gamma} - C_{Zn}^{\gamma/Sn} \right) \frac{dX^{\gamma/Sn}}{dt} = -D^{(solder)} \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x(\gamma/Sn)+0} + D^{(\gamma)} \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}{\Delta X} \quad (3.5.3)$$

Баланс потоків міді на міжфазній межі  $\gamma/Sn$ :

$$\left( 0 - (1 - C_{Zn}^{\gamma/Sn}) \right) \frac{dX^{\gamma/Sn}}{dt} = 0 - D^{(\gamma)} \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}{\Delta X} \quad (3.5.4)$$

Додатковими до цих рівнянь балансу потоків є рівняння конод:

$$\frac{C_{Zn}^{Sn/\gamma} - C_{Zn}^{\min-\gamma}}{C_{Zn}^{\max-\gamma} - C_{Zn}^{\min-\gamma}} = \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}{C_{Zn}^{\gamma-\max} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}. \quad (3.5.5)$$

Тепер ми зробимо важливе наближення: Як відомо, коефіцієнти дифузії у рідині на кілька порядків величин більші, ніж у твердому тілі. Типовий коефіцієнт дифузії у розплаві порядку  $10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$ , тоді як навіть найбільший коефіцієнт дифузії у кристалі при передплавильній температурі не вище, ніж  $10^{-8} \text{ см}^2 / \text{с}$ ) Тому, формально, прийmemo, що коефіцієнт взаємної дифузії у рідкому припої  $D^{(solder)} = D_{liq}$  прямує до нескінченності. Оскільки дифузійний потік у розплаві,  $-D^{(SnZn)} \frac{\partial C}{\partial x}$ , не

може бути нескінченним, то це значить, що концентраційний градієнт цинку в розплаві мустть бути нульовим, а значить, концентрація на міжфазній межі рідкого припою з твердою фазою рівна концентрації «на нескінченності». (Звичайно, це не значить, що потік рівний нулю – він рівний добутку дуже великого коефіцієнта дифузії на дуже малий градієнт, і його величина повинна бути знайдена з інших рівнянь.)

Отже, в рівнянні (3.5.5) ми беремо  $C_{Zn}^{Sn/\gamma} \approx C_{Zn}^{Sn-\infty}$ , тому

$$\frac{C_{Zn}^{Sn-\infty} - C_{Zn}^{\min-\gamma}}{C_{Zn}^{\max-\gamma} - C_{Zn}^{\min-\gamma}} = \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}{C_{Zn}^{\gamma-\max} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}. \quad (3.5.6)$$

Ми можемо використати рівняння (3.5.3) не для обчислення швидкості руху міжфазної межі (ми її знайдемо із (3.5.4)), а якраз для знаходження потоку цинку в розплаві. Тоді маємо систему двох диференціальних рівнянь для двох невідомих функцій від часу:

$$\frac{dX^{\gamma/Sn}}{dt} = \frac{1}{1 - C_{Zn}^{\gamma/Sn}} D^{(\gamma)} \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\beta-\text{inter}}}{\Delta X}$$

$$\frac{dX^{Cu/\gamma}}{dt} = -\frac{1}{C_{Zn}^{\gamma-\min}} D^{(\gamma)} \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}{\Delta X}$$

Різниця цих рівнянь дає:

$$\frac{d\Delta X}{dt} = \left( \frac{1}{1 - C_{Zn}^{\gamma/Sn}} + \frac{1}{C_{Zn}^{\gamma-\min}} \right) D^{(\gamma)} \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}{\Delta X} \approx \left( \frac{1}{5/13} + \frac{1}{8/13} \right) D^{(\gamma)} \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}{\Delta X} \approx 4.2 \cdot D^{(\gamma)} \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}{\Delta X} \quad (3.5.7)$$

Об'ємна дифузія через фазу  $Cu_5Zn_8$  при  $250^\circ C$  і нижче практично заморожена. З іншого боку, найбільш імовірно, фазовий прошарок  $Cu_5Zn_8$  на відміну від  $Cu_6Sn_5$  не має рідкофазних каналів між зернами – інакше фаза  $Cu_5Zn_8$  би виросла дуже швидко подібно до фази  $Cu_6Sn_5$  в парі мідь-рідке олово. Отже, найбільш імовірно, основний механізм росту прошарку фази  $Cu_5Zn_8$  – це зерногранична дифузія вздовж меж зерен фази  $Cu_5Zn_8$ . Далі розглянемо кілька можливостей.

### Можливість 1

Припустимо, що (як часто буває [5,6]) середній латеральний розмір  $2R$  зерен проміжної фази  $Cu_5Zn_8$  росте пропорційно товщині цієї фази  $\Delta X^\gamma$ , при цьому  $R = \Delta X$ . Тоді ефективний коефіцієнт дифузії рівний

$$D^\gamma \approx \frac{\delta_{GB}}{R} D_{GB}^\gamma \approx \frac{\delta_{GB}}{\Delta X^\gamma} D_{GB}^\gamma. \quad (3.5.8)$$

Підстановка рівняння (3.5.8) у рівняння (3.5.7) дає:

$$\frac{d\Delta X}{dt} \approx 4.2 \delta_{GB} D_{GB}^{CuZn} \frac{C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min}}{(\Delta X)^2}. \quad (3.5.9)$$

Рівняння (3.5.9) має очевидний розв'язок:

$$\Delta X = \left( 12.6 \cdot \delta_{GB} D_{GB}^\gamma \left( C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min} \right) t \right)^{1/3}. \quad (3.5.10)$$

Врахування спрощеного виразу (3.5.6) для коноди дає:

$$\Delta X = \left( \frac{C_{Zn}^{Sn-\infty} - C_{Zn}^{\min-\gamma}}{C_{Zn}^{\max-\gamma} - C_{Zn}^{\min-\gamma}} \right)^{1/3} \left( 12.6 \cdot \delta_{GB} D_{GB}^\gamma \left( C_{Zn}^{\gamma-\max} - C_{Zn}^{\gamma-\min} \right) t \right)^{1/3} \quad (3.5.11)$$

Із рівняння (3.5.11) видно, що фаза  $Cu_5Zn_8$  росте за степеневим законом зі степенем  $1/3$ , а швидкість росту контролюється «пересиченням» по цинку  $C_{Zn}^{Sn-\infty} - C_{Zn}^{\min-\gamma}$  у рідкому припої. Коли це пересичення зменшити ближче до нуля, дифузійний шлях перейде на бік мідь-олово з утворенням і ростом лише мідно-олов'яних фаз.

### Можливість 2

Припустимо тепер, що середній латеральний розмір зерен  $Cu_5Zn_8$  росте з часом за певним степеневим законом:  $R = At^m$ ,  $m < 1$ . Це питання розглядалось детальніше в параграфі 3.2. Тоді ефективний коефіцієнт дифузії рівний



$$D^\gamma \approx \frac{\delta_{GB}}{R} D_{GB}^\gamma \approx \frac{\delta_{GB}}{At^m} D_{GB}^\gamma. \quad (3.5.12)$$

Підстановка рівняння (3.5.12) у (3.5.7) дає:

$$(\Delta X)^1 d\Delta X \approx 4.2 \cdot \delta_{GB} D_{GB}^\gamma \left( C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min} \right) \frac{dt}{At^m}. \quad (3.5.13)$$

Рівняння (3.5.13) має очевидний степеневий розв'язок:

$$\Delta X = \left( \frac{8.4}{1-m} \frac{\delta_{GB} D_{GB}^\gamma}{A} \left( C_{Zn}^{\gamma/Sn} - C_{Zn}^{\gamma-\min} \right) \right)^{1/2} t^{\frac{1-m}{2}}. \quad (3.5.14)$$

Врахування спрощеного виразу для конод дає:

$$\Delta X = \left( \frac{8.4}{1-m} \frac{\delta_{GB} D_{GB}^\gamma}{A} \frac{C_{Zn}^{Sn-\infty} - C_{Zn}^{\min-\gamma}}{C_{Zn}^{\max-\gamma} - C_{Zn}^{\min-\gamma}} \left( C_{Zn}^{\gamma-\max} - C_{Zn}^{\gamma-\min} \right) \right)^{1/2} t^{\frac{1-m}{2}}. \quad (3.5.15)$$

У випадку стандартного параболічного закону для латерального росту зерен ( $m=1/2$ ) закон росту товщини фази стає пропорційним  $t^{1/4}$ . (див. Параграф 3.2 і статтю [7])

### Можливість 3

Звичайно, з ростом температури об'ємна дифузія через фазовий прошарок має грати все більшу роль, так що показник степеневого закону для росту фази має поступово наближатись до  $1/2$ .

Для всіх трьох можливостей швидкість росту фази  $Cu_5Zn_8$  прямує до нуля, коли  $C_{Zn}^{Sn-\infty}$  зменшується до  $C_{Zn}^{\min-\gamma}$ . Насправді ж, повільний ріст фази, в першу чергу, змінить дифузійний шлях і фазовий спектр дифузійної зони – можуть появлятися інші фази –  $CuZn$ ,  $Cu_6Sn_5$ ,  $Cu_3Sn$ .

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ПАРАГРАФУ 3.5:

1. Liu, Y., Pu, L., Gusak, A., Zhao, X., Tan, C., & Tu, K. N. (2020). Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology by the control of a low Zn concentration in solder. *Materialia*, 12, 100791. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100791>
2. Chou, C. Y., & Chen, S. W. (2006). Phase equilibria of the Sn–Zn–Cu ternary system. *Acta Materialia*, 54(9), 2393-2400. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.01.014>
3. Gusak, A., Lyashenko, Y. A., Kornienko, S., & Shirinyan, A. S. (1997). Problem of choice and attractors in the processes of phase nucleation, competition, growth and ternary diffusion. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 143, pp. 683-688). Trans Tech Publications Ltd.
4. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state*

*reactions: in alloys, thin films and nanosystems*. John Wiley & Sons.

5. Tu, K. N., Gusak, A. M., & Sobchenko, I. (2003). Linear rate of grain growth in thin films during deposition. *Physical Review B*, 67(24), 245408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.245408>
6. Gusak, A., Abdank-Kozubski, R., & Tyshchenko, D. (2015). Grain growth in open systems. In *Diffusion Foundations* (Vol. 5, pp. 229-244). Trans Tech Publications Ltd.
7. G. Ghosh, *Interfacial microstructure and the kinetics of interfacial reaction in diffusion couples between Sn–Pb solder and Cu/Ni/Pd metallization*. *Acta Materialia*, 48(14) (2000), pp. 3719-3738. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00165-8)

### 3.6. Пороутворення під час реакції міді з припоєм на основі олова (А. М. Гусак)

#### 3.6.1. Вступ

Реакції міді з оловом є типовими для паяних контактів. Ці реакції призводять до утворення двох проміжних фаз (інтерметалідних сполук) –  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Ріст сполуки  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  часто призводить до утворення пор і, відповідно, до відомої проблеми відмов на паяних контактах у мікороелектронних приладах [1-3]. Пороутворення приписується неідеальності ефекту Кіркендалла у прошарку  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , що росте. (Тому часто обговорюють можливості пригнічення росту цього інтерметаліду  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  як один із шляхів вирішення проблеми надійності контактів [4,5]). У цій фазі, атоми  $\text{Cu}$  дифундують швидше, ніж атоми  $\text{Sn}$ , що призводить до генерації вакансійного потоку в бік міді [6]. В даному випадку, кіркендаллові стоки/джерела вакансій (К-стоки – крайові дислокації) не є достатньо ефективними, щоби повністю поглинути всі вакансії, які приходять до інтерфейсу  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ . Отже, частина вакансій стає надлишковими – утворюється локальне вакансійне пересичення. Ці зайві вакансії, які не встигли піти на К-стоки, об'єднуються у пори – F-стоки (Френкелівські стоки/джерела) [7]. Суттєва частина пор залишається «прикріпленою» до рухомого інтерфейсу  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$  в процесі росту фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Кількість і повний об'єм пор збільшуються з часом, тому паяний контакт стає менш надійним, тобто зростає імовірність механічної відмови. Таким чином, взагалі, існує конкуренція між двома типами вакансійних стоків – К і F, що означає конкуренцію між зсувом Кіркендалла і утворенням пор за Френкелем [8] (в зарубіжній літературі обидва ефекти пов'язують із іменем Кіркендалла – кіркендалловий зсув і кіркендаллове пороутворення). Відомий спосіб пригнітити пороутворення (F-стоки) – це прикладання тиску до 10 МПа, який достатній для пригнічення пороутворення, але недостатній для суттєвої зміни швидкості атомної міграції [9]. Ми спробували інший спосіб – пригнітити ріст пор (F-стоки) внаслідок генерування додаткових К-стоків шляхом пластичної деформації мідної підкладки. Звичайно, це не гарантує успіх з трьох причин: (1) Пластична деформація міді генерує нові стоки вакансій, але немає гарантії, що ці дефекти будуть «успадковані» новою фазою – сполукою  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ; (2) Густина дислокацій у міді і густина меж зерен досить ефективно зменшуються з відпалом навіть при невисоких температурах біля 200°C; (3) Пластична деформація не лише збільшує густину дислокацій, вона одночасно може збільшити концентрацію центрів нуклеації пор (наприклад, на потрійних стиках меж зерен).

Спробуємо запропонувати модель реакційної дифузії з урахуванням як ефекту Кіркендалла, так і ефекту Френкеля.

### 3.6.2. Опис взаємної дифузії з урахуванням нерівноважних вакансій

Під час твердофазної реакції між Cu (далі – компонент В) і Sn (далі – компонент А) два прошарки проміжних фаз (фаза 1 –  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і фаза 2 –  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) ростуть одночасно із приблизно подібними швидкостями (на відміну від реакції з рідким припоєм, коли фаза 1 є домінантною, особливо в перші хвилини). Як стверджується в [4,5], при температурах порядку  $210^\circ\text{C}$  об'ємна дифузія може розглядатись як основний механізм в обох фазах.

Швидкості росту визначається балансами потоків на рухомих інтерфейсах:

$$\begin{aligned} \frac{dX_{A/1}}{dt} &= -\frac{\Omega J_B(1) - 0}{C_1 - 0} = -\frac{D_1^W}{C_1 \Delta X_1}, \\ \frac{dX_{1/2}}{dt} &= -\frac{\Omega J_B(2) - \Omega J_B(1)}{C_2 - C_1} = \frac{1}{C_2 - C_1} \left( \frac{D_1^W}{\Delta X_1} + \Omega J_B(2) \right), \\ \frac{dX_{2/B}}{dt} &= -\frac{0 - \Omega J_B(2)}{1 - C_2} \end{aligned} \quad (3.6.1)$$

$D_1^W$  – інтегральний коефіцієнт Вагнера для фази 1,  $D_1^W = D_1 \Delta C_1$ , він може бути представлений через коефіцієнти дифузії мічених атомів і рушійні сили фазоутворення [14]:

$$D_i^W = \left( C_i D_{Ai}^* + (1 - C_i) D_{Bi}^* \right) \frac{C_i (1 - C_i) (C_{i+1} - C_{i-1}) \Delta g (i-1, i+1 \rightarrow i)}{(C_{i+1} - C_i) (C_i - C_{i-1}) kT}$$

У нашому випадку  $C_2 = 3/4$ ,  $C_1 = 6/11$ .

Потік  $\Omega J_B(2)$  через фазу 2 буде далі позначатись просто як  $\Omega J_B$ . Обидва потоки через обидві фази практично не залежать від координат всередині кожного фазового прошарку (властивість квазістаціонарності).

Взагалі, перерозподіл основних компонентів і вакансій всередині зростаючої фази описується рівнянням неперервності з урахуванням К- і F- стоків вакансій (відповідно другий і третій члени в правій частині рівняння (3.6.3)):

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (\Omega J_B) \quad (3.6.2)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (\Omega j_V) - \frac{C_V - C_V^{eq}}{\tau_V} - 4\pi n_V(t, x) \bar{R}^2 \frac{\partial \bar{R}}{\partial t} \quad (3.6.3)$$

Тут  $\tau_v$  – характерний час релаксації вакансій на К-стоках,  $\tau_v = L_v^2 / D_v$ , де  $D_v$  – коефіцієнт дифузії вакансій всередині фази,  $L_v$  – середня довжина вільного пробігу вакансій до К-стоків,  $n_v(t, x)$  – локальна густина пор (на одиницю об'єму),  $\bar{R}$  – локальний середній радіус пор (далі  $R$ ).

Вираз  $-(C_v - C_v^{eq}) / \tau_v$  для опису швидкості релаксації вакансій справедливий лише для малих вакансійних пересичень ( $v \equiv C_v - C_v^{eq} \ll C_v^{eq}$ ). Більш того, рівноважна концентрація вакансій змінюється від фази до фази і можуть суттєво залежати від складу навіть усередині однієї і тієї ж фази. Тому здається зручнішим використовувати хімічний потенціал вакансій як основний параметр нерівноважності,  $\mu_v = kT \ln \left( \frac{C_v}{C_v^{eq}} \right)$ . Нескладно модифікувати (власне, екстраполювати)

пересичення наступним чином:

$$\begin{aligned} \frac{C_v(t) - C_v^{eq}}{\tau_v} &= D_v C_v^{eq} \frac{\left( \frac{C_v(t)}{C_v^{eq}} - 1 \right)}{D_v \tau_v} \approx D_v C_v^{eq} \frac{\ln \left( \frac{C_v(t)}{C_v^{eq}} \right)}{L_v^2} = \\ &= \frac{D_v C_v^{eq}}{L_v^2} \frac{\mu_v}{kT} = \frac{(C_B D_A^* + C_A D_B^*) \mu_v / kT}{L_v^2} = \frac{\mu_v / kT}{\tau_v^{eff}}, \quad \tau_v^{eff} = \frac{\tau_v}{C_v^{eq}} \end{aligned} \quad (3.6.4)$$

У цій формі швидкість релаксації практично співпадає з виразом, який запропонований Свободою і Фішером [11]. Цей вираз можна застосовувати для будь-яких пересичень, і він відповідає загальним принципам термодинаміки, оскільки  $\mu_v / kT$  – це і є істина термодинамічна рушійна сила вакансійної релаксації. Більше того, вакансійне пересичення  $C_v - C_v^{eq}$  може зазнавати розривів, а хімічний потенціал змінюється неперервно без стрибків. Тому може бути корисним представляти всі потоки через градієнт хімічного потенціалу вакансій. Перехресні ефекти основних компонентів із вакансіями призводять до наступних виразів для густини потоків у системі відліку решітки [12-16]:

$$\Omega j_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{C_A}{C_v} D_A^* \frac{\partial C_v}{\partial x}, \quad (3.6.5)$$

$$\Omega j_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} + \frac{C_B}{C_v} D_B^* \frac{\partial C_v}{\partial x}, \quad (3.6.6)$$

$$\Omega j_v = (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} - D_v \frac{\partial C_v}{\partial x}. \quad (3.6.7)$$

Тут  $D_A^*, D_B^*$  – коефіцієнти дифузії мічених атомів, які ми будемо тут вважати константами по координатам всередині кожного прошарку сполуки з вузьким інтервалом гомогенності,  $D_A = D_A^* \phi$ ,  $D_B = D_B^* \phi$  – парціальні коефіцієнти дифузії,  $\phi = \frac{C_A C_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial C^2} = \frac{C_A}{kT} \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} = \frac{C_B}{kT} \frac{\partial \mu_B}{\partial C_B}$  – термодинамічний множник,  $D_V \approx \frac{(C_A D_A^* + C_B D_B^*)}{C_V}$  – коефіцієнт дифузії вакансій.

В термінах хімічного потенціалу вакансій ці потоки мають наступний вигляд:

$$\Omega j_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + C_A D_A^* \frac{\partial(\mu_V / kT)}{\partial x}, \quad (3.6.5')$$

$$\Omega j_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} + C_B D_B^* \frac{\partial(\mu_V / kT)}{\partial x}, \quad (3.6.6')$$

$$\Omega j_V = (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} - C_V D_V \frac{\partial(\mu_V / kT)}{\partial x}. \quad (3.6.7')$$

Після переходу до лабораторної системи відліку отримуємо:  $\Omega J_A = \Omega j_A + C_A \Omega j_V$ ,  $\Omega J_B = \Omega j_B + C_B \Omega j_V$ ,

$$\begin{aligned} \Omega J_B &= -D_D \frac{\partial C_B}{\partial x} + \frac{C_A C_B}{C_V} (D_B^* - D_A^*) \frac{\partial C_V}{\partial x} = \\ &= -D_D \frac{\partial C_B}{\partial x} + C_A C_B (D_B^* - D_A^*) \frac{\partial(\mu_V / kT)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (3.6.8)$$

Тут  $D_D = (C_B D_A^* + C_A D_B^*) \phi$  – коефіцієнт взаємної дифузії Даркена,

$$\begin{aligned} \Omega J_A &= -D_D \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{C_A C_B}{C_V} (D_A^* - D_B^*) \frac{\partial C_V}{\partial x} = \\ &= -D_D \frac{\partial C_A}{\partial x} + C_A C_B (D_A^* - D_B^*) \frac{\partial(\mu_V / kT)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (3.6.9)$$

Оскільки сполука має вузький інтервал гомогенності, ми будемо вважати всі коефіцієнти і концентрації поза градієнтами (крім хімічного потенціалу вакансій) однаковими по всій товщині фази, а концентрації рівними стехіометричним величинам. Тоді вирази для потоків і для зсуву Кіркендалла стають такими:

$$\Omega J_B = -D_D \frac{\partial C_B}{\partial x} + C_2 (1 - C_2) (D_B^* - D_A^*) \frac{\partial(\mu_V / kT)}{\partial x} \quad (3.6.10)$$

$$U^{Kirk} = \Omega J_V = (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} - ((1 - C_2) D_A^* + C_2 D_B^*) \frac{\partial(\mu_V / kT)}{\partial x} \quad (3.6.11)$$

Рівняння (3.6.1-3.6.11) формують феноменологічну схему для опису взаємної дифузії з урахуванням нерівноважних вакансій і двох типів вакансійних потоків.

### 3.6.3. Ріст фази з нерівноважними вакансіями – стаціонарне наближення

Загальна задача одночасного опису взаємної дифузії, зсуву Кіркендалла, і нерівноважного розподілу вакансій у зростаючому прошарку проміжної фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , яка конкурує з сусідньою фазою  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  – це складна самоузгоджена багатокомпонентна задача Стефана. Ми спробуємо спростити цю задачу шляхом використання двох квазістаціонарних наближень – одного для вакансій, а іншого для потоків основних компонентів.

Квазістаціонарне наближення для вакансій майже очевидне – воно є наслідком дуже швидкої дифузії вакансій у порівнянні з основними компонентами (відношення відповідних коефіцієнтів дифузії – це величина оберненої концентрації вакансій з типовим значенням  $10^6$ ). В термінах вакансійного пересичення стаціонарність по вакансіям дає:

$$\frac{\partial v}{\partial t} \approx 0 \Rightarrow D_V \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - (D_B - D_A) \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - \frac{v}{\tau_V} - 4\pi n_V R^2 \frac{\partial R}{\partial t} \cong 0.$$

В термінах хімпотенціалу вакансій отримуємо:

$$\begin{aligned} & (C_A D_A^* + C_B D_B^*) \frac{\partial^2 (\mu_V / kT)}{\partial x^2} - (D_B - D_A) \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - \\ & - \frac{(C_A D_A^* + C_B D_B^*) (\mu_V / kT)}{L_V^2} - 4\pi n_V R^2 \frac{\partial R}{\partial t} \cong 0. \end{aligned} \quad (3.6.12)$$

Інше стаціонарне наближення – для потоків основних компонентів всередині прошарків проміжних фаз із вузькими інтервалами гомогенності. У роботі [12] було показано, що відносна різниця значень потоку між лівою і правою границею пропорційна інтервалу гомогенності фази і прямує до нуля для «точкових» фаз (майже стехіометричних сполук). Фізично це здається очевидним навіть без строгого доведення, приведенного в [12]. Дійсно, якщо область гомогенності вузька, концентрації при реакційній дифузії просто нема куди дітись – вона залишається практично незмінною, а тоді

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} \approx 0 \Rightarrow \frac{\partial C_B}{\partial x} = C_2 (1 - C_2) \left( \frac{D_B^* - D_A^*}{D_D} \right) \frac{\partial (\mu_V / kT)}{\partial x} - \frac{\Omega J_B}{D_D}. \quad (3.6.13)$$

Рівняння (3.6.13) в результаті диференціювання по координаті та у припущенні постійності усіх коефіцієнтів дає:

$$\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \cong C_2(1-C_2) \left( \frac{D_B^* - D_A^*}{D_D} \right) \frac{\partial^2 (\mu_V / kT)}{\partial x^2} - 0. \quad (3.6.13')$$

Підставивши рівняння (3.6.13') у рівняння (3.6.12), отримуємо:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial^2 (\mu_V / kT)}{\partial x^2} - \frac{(\mu_V / kT)}{D_V^{eff} \tau_V} - \frac{(C_B D_A^* + C_A D_B^*)}{D_A^* D_B^*} 4\pi n_V R^2 \frac{\partial R}{\partial t} \cong 0 \\ & \frac{\partial C_B}{\partial x} = C_2(1-C_2) \left( \frac{D_B^* - D_A^*}{D_D} \right) \frac{\partial (\mu_V / kT)}{\partial x} - \frac{\Omega J_B}{D_D} \end{aligned} \right. \quad (3.6.14 \text{ а,б})$$

тут  $D_V^{ef} \equiv D_V \frac{D_{NP}}{D_D}$ ,  $(L_V^{eff})^2 \equiv D_V^{eff} \tau_V$

Система рівнянь (3.6.14) містить невідомий постійний по координаті (але, звичайно, не в часі) параметр  $\frac{\Omega J_B}{D_D}$ . Щоб розв'язати вказану систему рівнянь, потрібні граничні умови. Перші дві граничні умови (3.6.15 а,б) відповідають дифузійно-контрольованим процесам на границях. Третя гранична умова (3.6.15в) означає рівновагу вакансій на інтерфейсі  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 / \text{Cu}_3\text{Sn}$  (на відміну від інтерфейсу  $\text{Cu}_3\text{Sn} / \text{Cu}$ , на якому такої рівноваги немає):

$$\left\{ \begin{aligned} & C_B(x = x_L) = C_{BL} \\ & C_B(x = x_R) = C_{BR} \\ & \mu_V(x = x_L) = 0 \end{aligned} \right. \quad (3.6.15 \text{ а,б,в})$$

$C_{BR} - C_{BL} = \Delta C_2$  – це інтервал гомогенності фази 2 ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ).

Хімічний потенціал вакансій  $(\mu_V / kT)_R$  на інтерфейсі  $\text{Cu}_3\text{Sn} / \text{Cu}$  невідомий, але ми маємо рівняння балансу для вакансійних потоків, що приходять на цей інтерфейс і виходять із нього:

$$\left. \frac{dv}{dt} \right|_R = \frac{\Omega j_V|_R}{\delta} - \frac{\Omega j_V(\text{in Cu})}{\delta} - \frac{(\mu_V / kT)_R}{\tau_{V,eff}^{int}}. \quad (3.6.16)$$

Знову ми використаємо наближення квазістаціонарності вакансій, але тепер на інтерфейсі:

$$\left. \frac{dv}{dt} \right|_R \approx 0 \Rightarrow \Omega j_V|_R = \Omega j_V(\text{in Cu}) + \delta \frac{(\mu_V / kT)_R}{\tau_{V,eff}^{int}}. \quad (3.6.17)$$

Дифузія вакансій в міді теж може трактуватись як квазістаціонарна і, якщо нехтувати можливою присутністю пор у міді, можна записати:



$$\frac{\partial^2 (\mu_V / kT)}{\partial x^2} - \frac{\mu_V / kT}{(L_V^{Cu})^2} \approx 0 \Rightarrow (\mu_V / kT) = (\mu_V / kT)_R \exp\left(-\frac{x}{L_V^{Cu}}\right),$$

Таким чином

$$\Omega j_V (\text{in } Cu) = -\frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{kT} \frac{\partial \mu_V}{\partial x} \Big|_R = \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} (\mu_V / kT)_R \quad (3.6.18)$$

$$\begin{aligned} (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} \Big|_{R=0} - (C_A D_A^* + C_B D_B^*) \frac{\partial \left(\frac{\mu_V}{kT}\right)}{\partial x} \Big|_{R=0} &= \\ &= \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} (\mu_V / kT)_R + \delta \frac{(\mu_V / kT)_R}{\tau_{V,eff}^{int}}. \end{aligned} \quad (3.6.19)$$

Підставивши (3.6.14б) у (3.6.19), отримуємо, після певних перетворень:

$$-\frac{D_A^* D_B^*}{D_D} D_V^{eff} \frac{\partial (\mu_V / kT)}{\partial x} \Big|_R + \frac{D_B - D_A}{D_D} \Omega J_B = \left( \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} + \frac{\delta}{\tau_{V,eff}^{int}} \right) (\mu_V / kT)_R \quad (3.6.20)$$

Щоб скомбінувати решту невідомих  $\Omega J_B$ ,  $(\mu_V / kT)$ , проінтегруємо обидві частини рівняння (3.6.14б) по інтервалу гомогенності фази 2, використовуючи наближення стаціонарності (а значить, постійності потоку вздовж координати X):

$$\begin{aligned} \Delta C_2 &= \int_L^R \left( C_2 (1 - C_2) \frac{D_B^* - D_A^*}{D_D} \frac{\partial (\mu_V / kT)}{\partial x} - \frac{\Omega J_B}{D_D} \right) dx = \\ &= C_2 (1 - C_2) \frac{D_B^* - D_A^*}{D_D} ((\mu_V / kT)_R - 0) - \frac{\Omega J_B}{D_D} \Delta X_2. \\ \Delta C_2 - C_2 (1 - C_2) \frac{D_B^* - D_A^*}{D_D} (\mu_V / kT)_R & \\ \text{Отже, } \Omega j_B &= -D_D \frac{\Delta C_2 - C_2 (1 - C_2) \frac{D_B^* - D_A^*}{D_D} (\mu_V / kT)_R}{\Delta X_2} \end{aligned} \quad (3.6.21)$$

Спочатку розглянемо апроксимацію малої густини пор, коли вакансії і зсув решітки впливають на пори, але зворотніми впливами пор на інтегральні вакансійні потоки і на зсув можна знехтувати. Формально, у рівнянні (3.6.14а) ми прийнемо  $n_V \rightarrow 0$ . Тоді (3.6.14а) дає:

$$\frac{\partial^2 (\mu_V / kT)}{\partial x^2} - \frac{\mu_V / kT}{(L_V^{eff})^2} \approx 0, \quad (3.6.22)$$

де  $L_V^{eff} = \sqrt{D_V^{eff} \tau_V}$ . Загальний розв'язок:

$$\left(\frac{\mu_V}{kT}\right)(x) = A \exp\left(\frac{x - X_R}{L_V^{eff}}\right) + B \exp\left(\frac{X_L - x}{L_V^{eff}}\right). \quad (3.6.23)$$

Граничні умови:  $(\mu_V / kT)(x = X_L) = 0$ ,  
 $(\mu_V / kT)(x = X_R) = (\mu_V / kT)_R$

Тоді:

$$\left(\frac{\mu_V}{kT}\right)(x) \cong \frac{(\mu_V / kT)_R}{1 - \exp\left(-\frac{2\Delta X_2}{L_V^{eff}}\right)} \left( \exp\left(\frac{x - X_R}{L_V^{eff}}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta X_2}{L_V^{eff}}\right) \exp\left(\frac{X_L - x}{L_V^{eff}}\right) \right) \quad (3.6.24)$$

$$\left. \frac{\partial(\mu_V / kT)}{\partial x} \right|_R = \frac{(\mu_V / kT)_R}{L_V^{eff}} \operatorname{ctg} \left( \frac{\Delta X_2}{L_V^{eff}} \right) \quad (3.6.25)$$

$$\left\{ \begin{aligned} -\frac{C_V D_V^{eff}}{L_V^{eff}} (\mu_V / kT)_R \operatorname{coth} \left( \frac{\Delta X_2}{L_V^{eff}} \right) - \frac{D_B - D_A}{D_D} \Omega J_B &= \left( \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} + \frac{\delta}{\tau_{V,eff}^{int}} \right) (\mu_V / kT)_R \\ \Omega J_B &= -\frac{D_D}{\Delta X_2} \left( \Delta C_2 - C_2 (1 - C_2) \frac{D_B^* - D_A^*}{D_D} (\mu_V / kT)_R \right) \end{aligned} \right. \quad (3.6.26 \text{ а,б})$$

Дві невідомих величини в системі двох алгебраїчних рівнянь (3.6.26 а,б) можуть бути знайдені безпосередньо:

$$\left(\frac{\mu_V}{kT}\right)_R = \frac{(D_B^* - D_A^*) \phi \Delta C_2}{\Delta X_2 \left( \frac{C_V D_V^{eff}}{L_V^{eff}} \operatorname{coth} \left( \frac{\Delta X_2}{L_V^{eff}} \right) + \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} + \frac{\delta}{\tau_{V,eff}^{int}} \right) + C_2 (1 - C_2) \frac{(D_B^* - D_A^*)^2 \phi}{D_D}} \quad (3.6.27)$$

$$\Omega J_B = -\frac{D_2 \Delta C_2}{\Delta X_2 + \frac{C_2 (1 - C_2) (D_B^* - D_A^*)^2 / (D_A^* D_B^*)}{\left( \frac{C_V D_V^{eff}}{L_V^{eff}} \operatorname{coth} \left( \frac{\Delta X_2}{L_V^{eff}} \right) + \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} + \frac{\delta}{\tau_{V,eff}^{int}} \right)}} \quad (3.6.28)$$

Підстановка виразів (3.6.27, 3.6.28) у рівняння (3.6.24, 3.6.10, 3.6.11) дає нам потік і кіркендаллову швидкість, а також вакансійне пересичення всередині фази. Це дає нам можливість знайти кінетику росту фази, а також перерозподіл та еволюцію розмірів пор (див. нижче).

### 3.6.4. Кінетика еволюції пори і «кінетичне пінігування»

У роботі [7] ми модифікували рівняння для росту/зменшення сферичної пори у бінарному сплаві з однорідно розподіленими вакансійними К-стоками.

$$\frac{dR_i}{dt} = D_V^{eff} \left( \frac{1}{L_V^{eff}} + \frac{1}{R_i} \right) \left( \nu - \frac{\alpha_V}{R_i} \right), \quad \alpha_V = c_V^{eq} \frac{2\gamma\Omega}{kT} \quad (3.6.29)$$

В термінах хімічного потенціалу це рівняння може бути переформульовано так:

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{D_A^* D_B^*}{C_2 D_A^* + (1 - C_2) D_B^*} \left( \frac{1}{L_V^{eff}} + \frac{1}{R_i} \right) \left( \frac{\mu_V}{kT} - \frac{\beta_V}{R_i} \right), \quad \beta_V = \frac{2\gamma\Omega}{kT} \quad (3.6.30)$$

У нашому випадку, пори поза інтерфейсом Cu3Sn/Cu вмуровані в матрицю і рухаються з нею зі швидкістю кіркендаллового зсуву (3.6.11) в сторону міді:

$$U^{Kirk} = \Omega j_V = (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} - ((1 - C_2) D_A^* + C_2 D_B^*) \frac{\partial (\mu_V / kT)}{\partial x}.$$

Також, пори поблизу інтерфейсу Cu3Sn/Cu знаходяться у вакансійному градієнті. Це значить, що вакансійні потоки на лівому і на правому боці пори є різними – тому центр пори мусить мати додатковий зсув у напрямі градієнта концентрації вакансій. Вираз для цієї додаткової швидкості в полі градієнта вакансій був знайдений Кривоглазом для випадку чистого металу [17].

$$U_{pure}^{grad} = 3D_V \frac{\partial C_V}{\partial x}. \quad (3.6.31)$$

В бінарній фазі це перетворюється на:

$$U^{grad} = 3D_V^{eff} \frac{\partial C_V}{\partial x} = 3 \frac{D_A^* D_B^*}{C_2 D_A^* + (1 - C_2) D_B^*} \frac{\partial (\mu_V / kT)}{\partial x} \quad (3.6.32)$$

Ця швидкість направлена до міді. Тому швидкість зміни відстані між порою і рухомим інтерфейсом визначається різницею

$$V^{relative} = U^{Kirk} + U^{grad} - \frac{dX_R}{dt} \quad (3.6.33)$$

Кожна пора рухається в тому ж напрямі, що і інтерфейс Cu3Sn/Cu. Якщо зсув, індукований вакансійним градієнтом, прямує до нуля, то відносна швидкість легко знаходиться із теорії Даркена:

$$\begin{aligned} V_{\nabla v=0}^{relative} &= U^{Kirk} - \frac{dX_R}{dt} = \Omega J_V (2) - \frac{0 - \Omega J_B (2)}{1 - C_2} = \\ &= (D_B - D_A) \frac{\Delta C_2}{\Delta X_2} - \frac{((1 - C_2) D_B + C_2 D_A) \Delta C_2}{1 - C_2} \frac{\Delta C_2}{\Delta X_2} = - \frac{D_A}{1 - C_2} \frac{\Delta C_2}{\Delta X_2} < 0 \end{aligned} \quad (3.6.34)$$

Отже, ця швидкість була би, у випадку нульового впливу на швидкість пори вакансійного градієнта, від'ємною (що означає відставання пори від інтерфейсу) і визначалась би коефіцієнтом дифузії повільнішого компонента. Оскільки відстань між порою та інтерфейсом збільшується, пора опиняється у все менш пересичених вакансіями областях, перестає рости, але може брати участь у коалесценції.

Описана вище картина не враховує «градієнтної сили», яка, навпаки, підганяє пору до інтерфейсу  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ . Якщо ця сила присутня, вона може виявитись достатньо великою, щоб забезпечити «кінетичне пінігування» пор в околі рухомого інтерфейсу. Грубо оцінимо такий ефект, вводячи градієнтну силу, але нехтуючи зміні різниці  $(U^{Kirk} - \frac{dX_R}{dt})$  завдяки нерівноважним вакансіям. Тоді, якщо ввести відносну координату (відстань до інтерфейсу)  $z = x - X_R (\leq 0)$ , отримуємо

$$\frac{dz}{dt} = \left( U^{Kirk} - \frac{dX_R}{dt} \right) + U^{grad} \approx$$

$$\approx -\frac{D_A}{1-C_2} \frac{\Delta C_2}{\Delta X_2} + 3 \frac{D_A^* D_B^*}{C_2 D_A^* + (1-C_2) D_B^*} \frac{(\mu_V / kT)_R}{L_V^{eff}} \exp\left(\frac{z}{L_V^{eff}}\right), z \leq 0 \quad (3.6.35)$$

$$\text{Якщо } 3 \frac{D_A^* D_B^*}{C_2 D_A^* + (1-C_2) D_B^*} \frac{(\mu_V / kT)}{L_V^{eff}} < \frac{D_A}{1-C_2} \frac{\Delta C_2}{\Delta X_2}, \quad (3.6.36)$$

то при будь-якому значенні  $z$  градієнтна швидкість менша за  $\frac{dX_R}{dt} - U^{Kirk}$ , тобто пори не можуть пінігуватись і відстають від інтерфейсу. Тепер давайте обмежимося достатньо товстими фазовими прошарками, для яких рівняння (3.6.27) для хімпотенціалу вакансій на інтерфейсі спрощується до наступного вигляду:

$$(\mu_V / kT)_R \approx \frac{(D_B^* - D_A^*) \phi \Delta C_2}{\Delta X_2 V^*} \quad (3.6.37)$$

$$\text{де } V^* \cong \left( \frac{C_V D_V^{eff}}{L_V^{eff}} + \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} + \frac{\delta}{\tau_{V,eff}^{int}} \right) \quad (3.6.38)$$

Таким чином, відхилення концентрації вакансій від рівноваги визначається відношенням стандартної кіркендаллової швидкості за Даркеном  $((D_B^* - D_A^*) \phi \Delta C_2 / \Delta X_2)$  до характерної швидкості  $V^*$ . Ця величина має розмірність швидкості і визначається дефектністю структури мідної підложки, проміжної фази та інтерфейсу між ними. Чим більше дефектність (менші часи релаксації і довжини пробігу

вакансій), тим більшою є величина  $V^*$ . Якщо принаймні один із трьох доданків є дуже великим, тоді характерна швидкість теж велика, і вакансії на інтерфейсі практично знаходяться в рівновазі. Отже, суттєве пересичення на інтерфейсі трапляється, коли релаксація вакансій є повільною у всіх трьох місцях – в фазі, на інтерфейсі і в міді.

Існує порогове значення, коли нерівність (3.6.36) стає рівністю. Тоді

$$V_{threshold}^* \cong \left( \frac{C_V D_V^{eff}}{L_V^{eff}} + \frac{\delta}{\tau_{V,eff}^{int}} + \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} \right)_{threshold} \cong \quad (3.6.39)$$

$$\frac{1-C_2}{L_V^{eff}} \frac{D_B^* (D_B^* - D_A^*)}{(1-C_2)D_B^* + C_2 D_A^*} \approx \frac{D_B^*}{L_V} \sqrt{C_2 (1-C_2) \frac{D_B^*}{D_A^*}}$$

Якщо  $\left( \frac{C_V D_V^{eff}}{L_V^{eff}} + \frac{\delta}{\tau_{V,eff}^{int}} + \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} \right) < \frac{D_B^*}{L_V^{eff}} \approx \frac{D_B^*}{L_V} \sqrt{C_2 (1-C_2) \frac{D_B^*}{D_A^*}},$

(3.6.40)

то можна очікувати кінетичного пінінгу пор на інтерфейсі.

Оскільки у випадку  $D_B^* \gg D_A^*$  виконується нерівність  $C_V D_V^{eff} \ll D_B^*$ , то критерій пінінгування приводиться до наступного вигляду:

$$\left( \frac{\delta}{\tau_{V,eff}^{int}} + \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} \right) < \frac{D_B^*}{L_V} \sqrt{C_2 (1-C_2) \frac{D_B^*}{D_A^*}}, \quad (3.6.41)$$

Отже, при достатньо малій довжині релаксації вакансій на стоках у міді (внаслідок інтенсивної пластичної деформації) пори не зможуть встигати за інтерфейсом – пінінгування не буде.

Якщо нерівність (3.6.41) не задовольняється, то можна очікувати певної критичної відстані від інтерфейсу,

$$|z^{critical}| \approx L_V^{eff} \cdot \ln \frac{\frac{D_B^*}{L_V} \sqrt{C_2 (1-C_2) \frac{D_B^*}{D_A^*}}}{\left( \frac{\delta}{\tau_{V,eff}^{int}} + \frac{C_V^{Cu} D_V^{Cu}}{L_V^{Cu}} \right)}. \quad (3.6.42)$$

Ближчі до інтерфейсу пори ( $|z| < |z^{critical}|$ ) наближаються до інтерфейсу, більш далекі пори  $|z| > |z^{critical}|$  відстають від інтерфейсу.

Перевірка цього прогнозу розглядається в розділі 4.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ПАРАГРАФУ 3.6:

1. Tu, K. N. (2007). Solder joint technology New York: Springer.
2. Tu, K. N. (2010). Electronic thin-film reliability. Cambridge University Press.

3. Ross, G., Vuorinen, V., & Paulasto-Kröckel, M. (2016). Void formation and its impact on Cu Sn intermetallic compound formation. *Journal of Alloys and Compounds*, 677, 127-138.
4. Hodaj, F., Liashenko, O., & Gusak, A. M. (2014). Cu<sub>3</sub>Sn suppression criterion for solid copper/molten tin reaction. *Philosophical Magazine Letters*, 94(4), 217-224.
5. Gusak, A., Hodaj, F., & Liashenko, O. (2015). Criteria of kinetic suppression of lateral growth of intermediate phases. *Philosophical Magazine Letters*, 95(2), 110-121.
6. Paul, A., Ghosh, C., & Boettinger, W. J. (2011). Diffusion parameters and growth mechanism of phases in the Cu-Sn system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(4), 952-963.
7. Geguzin, I. E. (1979). *The diffusion zone*. Moscow Izdatel Nauka, 1.
8. Gusak, Storozhuk *The Physics of Metals and Metallography* 2013, v.114, 197-206
9. Geguzin, Y. E., Bao, N. C., & Paritskaya, L. N. (1969). Influence of Low Pressures on the Frenkel Effect in Interdiffusion. *Fiz. Met. Metalloved*, 27, 450-458.
10. Gusak, Andriy M., et al. *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems*. John Wiley & Sons, 2010., chapter 2
11. Fischer, F. D., and J. Svoboda. "Substitutional diffusion in multicomponent solids with non-ideal sources and sinks for vacancies." *Acta materialia* 58.7 (2010): 2698-2707.
12. Nazarov, A. V., & Gurov, K. P. (1974). Kinetic Theory of Mutual Diffusion of a Binary System, Concentration of Vacancies During Mutual Diffusion. *Phys. Met. Metallogr.*, 37(3), 41-47.
13. Nazarov, A. V., and K. P. Gurov. "Calculation of non-equilibrium vacancies in the phenomenological theory of mutual diffusion." *Phys. Met. Metallogr.*, 45.4 (1978): 185-188.
14. Gurov, K. P., and A. M. Gusak. "A Description of Interdiffusion in Alloys With an Arbitrary Capacity of Vacancy Sinks." *Fiz. Met. Metalloved*. 59.6 (1985): 1062-1066.
15. Gusak, A. M., G. V. Lutsenko, and K. N. Tu. "Ostwald ripening with non-equilibrium vacancies." *Acta materialia* 54.3 (2006): 785-791.
16. Gusak, A. M., and N. V. Storozhuk. "Competition of K and F sinks during void formation." *The Physics of Metals and Metallography* 114.3 (2013): 197-206.
17. Geguzin, I. E., & Krivoglaz, M. A. (1974). Migration of macroscopic inclusions in solids. Consultants bureau.- in English (Geguzin, I. E., & Krivoglaz, M. A. (1971).
18. Weygand, D., Bréchet, Y., & Lépinoux, J. (1999). Zener pinning and grain growth: a two-dimensional vertex computer simulation. *Acta Materialia*, 47(3), 961-970.
19. Nichols, F. A. (1969). Kinetics of diffusional motion of pores in solids: A review. *Journal of Nuclear Materials*, 30(1), 143-165.
20. Liu, Y., & Patterson, B. R. (1994). Determination of pore mobility during sintering. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25(1), 81-87.

## РОЗДІЛ 4

### ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ МІДІ НА ФАЗО- ТА ПОРОУТВОРЕННЯ ЗА ТВЕРДОФАЗНОЇ РЕАКЦІЇ МІДЬ/ОЛОВО<sup>1</sup>

(Ю. О. Ляшенко)

У цьому розділі проведено розгляд твердофазних реакцій міді з оловом та досліджується пористість продуктів реакції в залежності від попередньої обробки мідної підкладки. Мідні підкладки для реакції були приготовлені шляхом електроосадження прошарків міді товщиною до 100 мкм на прокатані мідні пластинки. Дефектність отриманих мідних підкладок визначається застосуванням різних режимів електроосадження – стаціонарного, реверсного або стохастичного. Показано, що товщини проміжних фаз, їх співвідношення, кількість і просторовий розподіл пор у продуктах реакції суттєво залежать від режиму електроосадження. Встановлено статистичні залежності розподілу пор вздовж і поперек інтерфейсу, а також характеристики шорсткості інтерфейсу.

#### 4.1. Загальний опис системи

Одна з найбільш частих причин відмов мікросхем пов'язана з паяними контактами на основі мідь/олово, тобто паяні контакти – це найслабше місце мікросхеми [1-2] і пов'язано це, зокрема, з пороутворенням в контактній зоні. У температурному діапазоні від кімнатної температури до 250 °С (типовий інтервал пакування та експлуатації інтегральних схем) у твердофазній реакції міді з оловом ростуть лише дві фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ -фаза) та  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\varepsilon$ -фаза). У самому процесі паяння, коли припій на основі олова є рідким, домінуючим є ріст зубцеподібної фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , що відбувається за рахунок швидкої дифузії міді вздовж рідких каналів між зубцями [3-6]. При цьому утворення прошарку фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  протягом першої секунди взагалі пригнічене, а потім відбувається, але значно повільніше, ніж ріст  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [7]. На стадії експлуатації, коли припій є твердим, швидкість

---

<sup>1</sup> Результати розділу отримані спільно зі співавторами статті Morozovych, V. V., Honda, A. R., Lyashenko, Y. O., Korol, Y. D., Liashenko, O. Y., Cserhati, C., & Gusak, A. M. (2018). Influence of copper pretreatment on the phase and pore formations in the solid phase reactions of copper with tin. *Металлофизика и новейшие технологии*, 40(12), 1649-1673.

росту обох фаз стає приблизно одного порядку величини [8]. Пороутворення за росту фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і є основною причиною відмов паяних контактів. Причина пороутворення – це потік вакансій в сторону міді, який виникає внаслідок того, що у процесі взаємної дифузії через вказану фазу мідь дифундує значно швидше, ніж олово. В результаті вакансії накопичуються на інтерфейсі  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$  і утворюють ланцюжок пор. Оскільки різниця рухливостей компонентів і відповідний вакансійний потік у сторону швидшого компонента породжують ефект Кіркендалла (течію решітки як цілого), то в англосаксонській літературі цей процес прийнято називати Кіркендалловим пороутворенням (Kirkendall voiding). У наукових виданнях країн бывшего СССР цей ефект прийнято називати ефектом Френкеля. Науковці та технологи давно вже шукають способи боротьби з ефектом Френкеля. Найдавніший відомий нам спосіб був запропонований групою Гегузін ще в 70-х роках і пов'язаний з застосуванням всестороннього стиснення [9, 10]. А саме, пересичення вакансій може релаксувати двома основними способами – (1) анігіляцією вакансій на крайових дислокаціях (К-стоки), яка призводить до переповзання дислокації і відповідного руху атомних площин, тобто до ефекту Кіркендалла і (2) об'єднанням вакансій у пори (F-стоки) без руху площин (ефект Френкеля). Математичні аспекти конкуренції цих двох типів стоків описані, зокрема, в [11-12]. Ідея команди Гегузін була проста – пригнічення F-стоків тиском у декілька десятків атмосфер. Як показали Гегузін із співавторами, такі тиски достатні для пригнічення пороутворення, але не достатні для помітного зниження протікання дифузії. І дійсно в дослідях [9, 10] у сплаві мідь/нікель за тиску менше сотні атмосфер пори виявилися майже пригніченими, а швидкість ефекту Кіркендалла зросла приблизно вдвічі. На жаль, в умовах утворення та експлуатації мікросхем прикладання всестороннього стиснення нереалістичне і тому потрібно шукати інші шляхи пригнічення пороутворення. Наприклад, пороутворення може бути зменшене, якщо до міді додавати нікель [13]. Інший цікавий шлях – застосування нанодвійникової міді [14], яке може звести пороутворення нанівець. Однак приготування нанодвійникового покриття на міді є досить дорогим і специфічним процесом. Тому пошуки продовжуються, а задача впливу на пороутворення залишається актуальною.

Інтуїтивно ясно, що попередня обробка міді або осадження додаткових прошарків міді різними способами може вплинути на реакції міді олова. Для цього існує як мінімум 3 причини:

1. Якщо у результаті обробки в міді утворюється додаткова густина дислокацій, то зайві вакансії в околі міжфазної межі  $\epsilon$ -фаза/мідь отримують додаткові К-стоки, на яких вони можуть зникати без пороутворення [15].



2. З іншого боку, обробка, яка призводить до збільшення густини дислокацій, зазвичай одночасно призводить і до зменшення розмірів зерен, тобто до збільшення густини потрійних стиків меж зерен. А потрійні стики можуть слугувати центрами гетерогенного зародження пор.

3. Різні типи обробки залишають різну шорсткість інтерфейсу, зокрема середню амплітуду та середню довжину “вигинів” майбутньої міжфазної межі.

В роботах [16, 17] відпрацьовано технологію отримання прошарків електроосадженої в стаціонарному, імпульсному реверсному та стохастичному режимах міді на мідних підкладках. Описано застосування моделі генератора нелінійних коливань Чуа для побудови часового ряду стохастичних коливань напруги на електродах в околі двох стаціонарних значень. Для експерименту застосовано два значення напруги електроосадження, що розраховані з поляризаційної кривої для заданих умов електроосадження. В ході виконання роботи створено апаратно-програмний комплекс (АПК) для контролю процесу електролітичного осадження. Методами рентгенодифракційного аналізу та електронної растрової мікроскопії проведено аналіз впливу стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження на структуру отриманих прошарків міді на мідних підкладках. Аналіз дифрактограм показав, що в отриманих після стаціонарного електроосадження міді зразках розмір зерен менший, порівняно з вихідними зразками текстурованої прокатаної міді. Встановлено, що в стаціонарних режимах електроосадження утворюються кристаліти з переважною орієнтацією площин (111) та присутністю кристалітів з орієнтацією (220) та (200), що розміщені паралельно поверхні зразка. За електроосадження в імпульсному реверсному режимі встановлено, що в цих зразках переважає орієнтація площин зерен (220). В стохастичних режимах електроосадження формується майже структурно ідеальний полікристалічний прошарок міді. В цих зразках наявний повний спектр орієнтацій площин кристалітів (111), (220) та (200) в однакових пропорціях, що є подібним до структури порошкової міді.

Також, засобами растрової електронної мікроскопії показано, що зеренні структури нанесених в випадках стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження прошарків міді суттєво відрізняються за своєю морфологічною будовою [16, 17]. У випадку застосування стохастичної напруги осаджений прошарок міді складається з округлих монодисперсних зерен. За постійної напруги електроосадження формуються як зерна ламелярної структури, так і зерна неправильної форми значно більшого розміру, ніж у випадку застосування стохастичних режимів зміни напруги. Крім того в [17] було відмічено, що тип структури електроосаджених прошарків міді

впливає на результат росту проміжних фаз в ході твердофазних реакцій в системі Cu-Sn.

В даному розділі проведено опис дослідження [32] впливу структури електроосадженої міді на мідних підкладках за різних режимів струму на результат твердофазних реакцій з оловом. Режими осадження міді описані в підрозділі 4.2. Мідні покриття, що отримані за різними режимами електроосадження, досліджувалися за допомогою растрового електронного мікроскопа та рентгеноструктурного аналізу. Потім отримані електроосаджені зразки занурювали на короткий час у розплавлене олово, а після цього отримані зразки продовжували відпалювати у твердому стані протягом сотень годин. У результаті встановлено еволюцію товщини фаз, форми інтерфейсів, кількості та розподілу пор і проведено порівняння їх характеристик в залежності від способу електроосадження міді.

## 4.2. Опис експерименту

Теорія та технологія стаціонарного режиму електроосадження з застосуванням постійної напруги, що прикладається до електродів електрохімічної комірки, розроблені в науковій літературі досить детально [18]. Стаціонарний режим електроосадження має ряд недоліків таких, наприклад, як існування нерівномірності товщин електроосаджених плівок. Це пов'язано з нестійкістю стаціонарного режиму електроосадження, коли флуктуаційно утворені виступи на електродах приводять до зменшення відстані від них до протилежного електроду і, відповідно, до зростання потоку електроосадження на цих ділянках, що приводить до ще більшого росту сформованих виступів. Для боротьби з таким явищем застосовуються різного типу неоднорідні режими електроосадження [19-24], такі як імпульсний режим, гармонічний режим, реверсний імпульсний режими електроосадження. Найбільш досконалі поверхневі покриття отримуються в режимі реверсного імпульсного електроосадження, коли катод і анод періодично міняються місцями шляхом зміни полярності струму.

Електролітичне осадження в даному дослідженні здійснювалось у двох стаціонарних, повільному та швидкому стохастичних та імпульсному реверсному режимах. Спочатку, відповідно до заданого складу електроліту, його температури та розмірів зразків, експериментально будувалася поляризаційна крива, згідно з якою вибиралися основні режими електроосадження. Для електроосадження прошарків міді на мідні підкладки в різноманітних стаціонарних та нестаціонарних режимах застосовувався розроблений апаратно-програмний комплекс [16, 17], що дозволяє в режимі реального часу підтримувати задану напругу на електродах електрохімічної комірки та фіксувати відповідні значення сили струму.

Для реалізації стохастичних режимів електроосадження нами застосовувалися модель генератора Чуа [25-27], а саме, модель динамічної системи з поведінкою дивного атрактора. Застосування цієї моделі дозволяє отримати неперервні переходи напруги електроосадження між двома стаціонарними режимами у випадкові моменти часу. Хід стохастичного процесу розраховувався спочатку методами математичного моделювання, як набір значень випадкової функції в послідовні моменти часу. Розрахований таким чином профіль випадкової функції реалізувався в АПК в двох різних масштабах часу. Два відповідні стохастичні режими (повільний та швидкий) відрізнялися лише шкалою часу, у розглянутому випадку у 500 разів. Повільний стохастичний режим відповідав такій зміні напруги на електродах з часом, коли поляризація електродів відбувалася швидше зміни напруги в часі. У цьому випадку функціональні залежності напруг та сил струму пов'язані визначеною за стаціонарних умов поляризаційною кривою. І, навпаки, в режимі швидкого стохастичного режиму процес нестаціонарного електроосадження відбувався без такого підлаштування сили струму під миттєві значення напруг.

#### 4.2.1. Підготовка зразків

Процес електроосадження проводився на підкладки міді розмірами 15×10 мм. Поверхні пластинок міді частково ізолювали таким чином, щоб забезпечити площу поверхні 1 см<sup>2</sup>. Пластинки міді, що використовувались для електроосадження та побудови поляризаційної кривої, проходили етап шліфування та полірування із використанням шліфувальних кругів (P180, P1200, P2400). Після полірування пластинки міді очищалися в ультразвуковій ванні протягом 100 секунд. Після ультразвукової очистки пластинки міді піддавалися гомогенізуючому відпалу за температури 550 °C протягом 2 годин в атмосфері аргону. Перед електроосадженням зразки додатково очищали за допомогою електрохімічного травлення в електроліті, витримуючи відстань між анодом і катодом 5 см. Зразок підтравлювався протягом 10 хвилин за напруги  $U = 0,21 \text{ В}$  (густина струму становила  $j = 0,022 \text{ А/см}^2$ ). Потім пластинки міді промивалися під струменем води. На очищені пластинки міді попередньо осаджували прошарок міді в стаціонарному режимі за густини струму  $j = 0,022 \text{ А/см}^2$  протягом 10 хвилин. Для електролітичного осадження нами був використаний електроліт складу 0,36М CuSO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O +1,22М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 4.2.2. Побудова поляризаційної кривої

Відповідно до заданих умов електролізу (розмір зразків  $10 \times 10$  мм та відстань між катодом і анодом 5 см) у гальванодинамічному режимі зі швидкістю  $0,02$  В/с було побудовано поляризаційну криву. Побудована поляризаційна крива характеризує осадження міді на мідні пластинки за заданої концентрації та температури електроліту та приведена на Рис. 4.1.

На основі побудованої поляризаційної кривої визначено інтервали напруг, що відповідають активованому та дифузійному режиму електроосадження. Стаціонарні режими електроосадження проводилися за параметрами точок 1 та 2 на Рис. 4.1. Стохастичні режими електроосадження проводилися із застосуванням моделі генератора нелінійних коливань Чуа, коли нелінійні коливання напруги здійснювалися в околах точок 1 та 2 з випадковими неперервними переходами між ними. В цьому випадку мінімальне значення напруги становило  $0,17$  В, максимальне  $0,56$  В. Біля першої ( $0,24$  В) та другої ( $0,49$  В) стаціонарних точок максимальні відхилення амплітуди коливань напруги становили  $0,07$  В (див. рис 4.2 а, в).

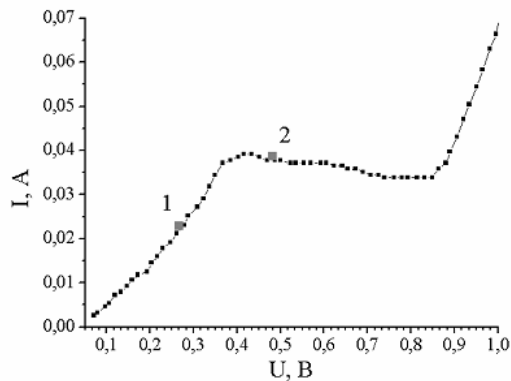


Рис. 4.1. Поляризаційна крива процесу електроосадження.

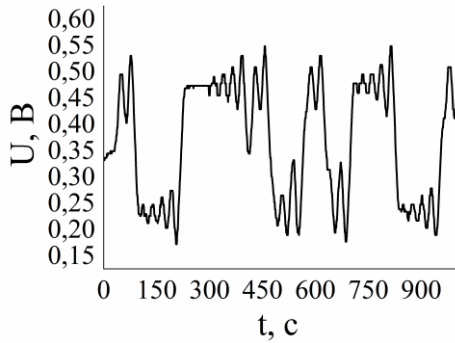
Контроль осадження здійснювався за допомогою фіксації сумарного заряду. В проведених експериментах було обрано значення сумарного пройденого заряду  $q = 86,54$  Кл. Із врахуванням виходу за струмом (експериментально встановлено, що для даного електроліту вихід за струмом становив близько 55 %) такий сумарний заряд відповідав масі осаду  $m = 33$  мг, що в стаціонарних режимах електроосадження відповідає товщині приблизно 100 мкм. Параметри електролітичного осадження у випадку стохастичних, імпульсного реверсного та стаціонарних режимів наведено в Таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.  
Параметри електролітичного осадження

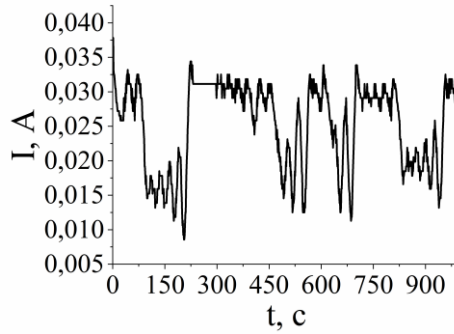
№	Режим осадження	Напруга U, В	Густина струму j, А/см <sup>2</sup>	$\Delta m/S$ , кг/м <sup>2</sup>	Час осадження, хв.
Зразок 1	Стаціонарний №1	0,24	0,0113	3,32	110
Зразок 2	Стаціонарний №2	0,499	0,0431	3,35	47
Зразок 3	Повільний стохастичний (t = 1 с) (x <sub>0</sub> = 0,2, α = 7, β = 10 у моделі Чуа [16,17])	$U_{\min} = 0,17$ , $U_{\max} = 0,56$ , $U_{st} = 0,49$ , $U_{st} = 0,24$	$j_{\min} = 0,0138$ $j_{\max} = 0,031$	3,32	55
Зразок 4	Швидкий стохастичний (t = 20 мс) (x <sub>0</sub> = 0,2, α = 7, β = 10 у моделі Чуа [16, 17])	$U_{\min} = 0,18$ , $U_{\max} = 0,56$ , $U_{st} = 0,49$ , $U_{st} = 0,25$	$j_{\min} = 0,010$ $j_{\max} = 0,042$	3,47	58
Зразок 5	Імпульсний реверсний (коефіцієнт заповнення D = 0,66, τ = 3 с)	-0,119 +0,367	-0,0171 +0,0338	2,95	120

### 4.3. Аналіз експериментальних даних

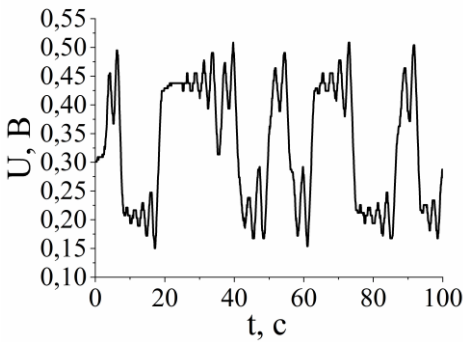
У кожному режимі електроосадження в апаратно-програмний комплекс вносилися попередньо розраховані часові залежності напруги і вимірювалися відповідні значення сили струму. На Рис. 4.2(а-е) приведено фрагменти часових залежностей напруги та струму у випадку нестационарних режимів.



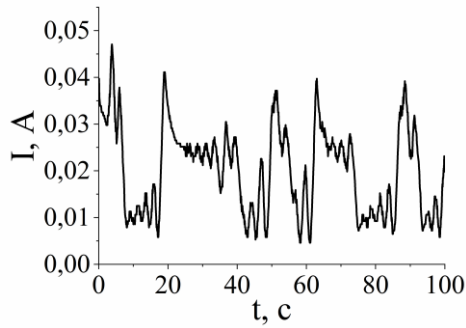
*a*



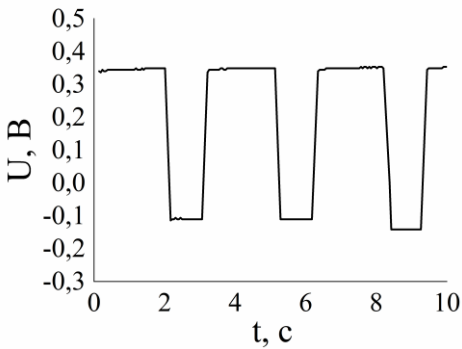
*б*



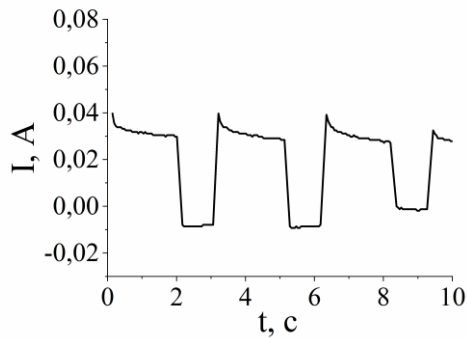
*в*



*г*



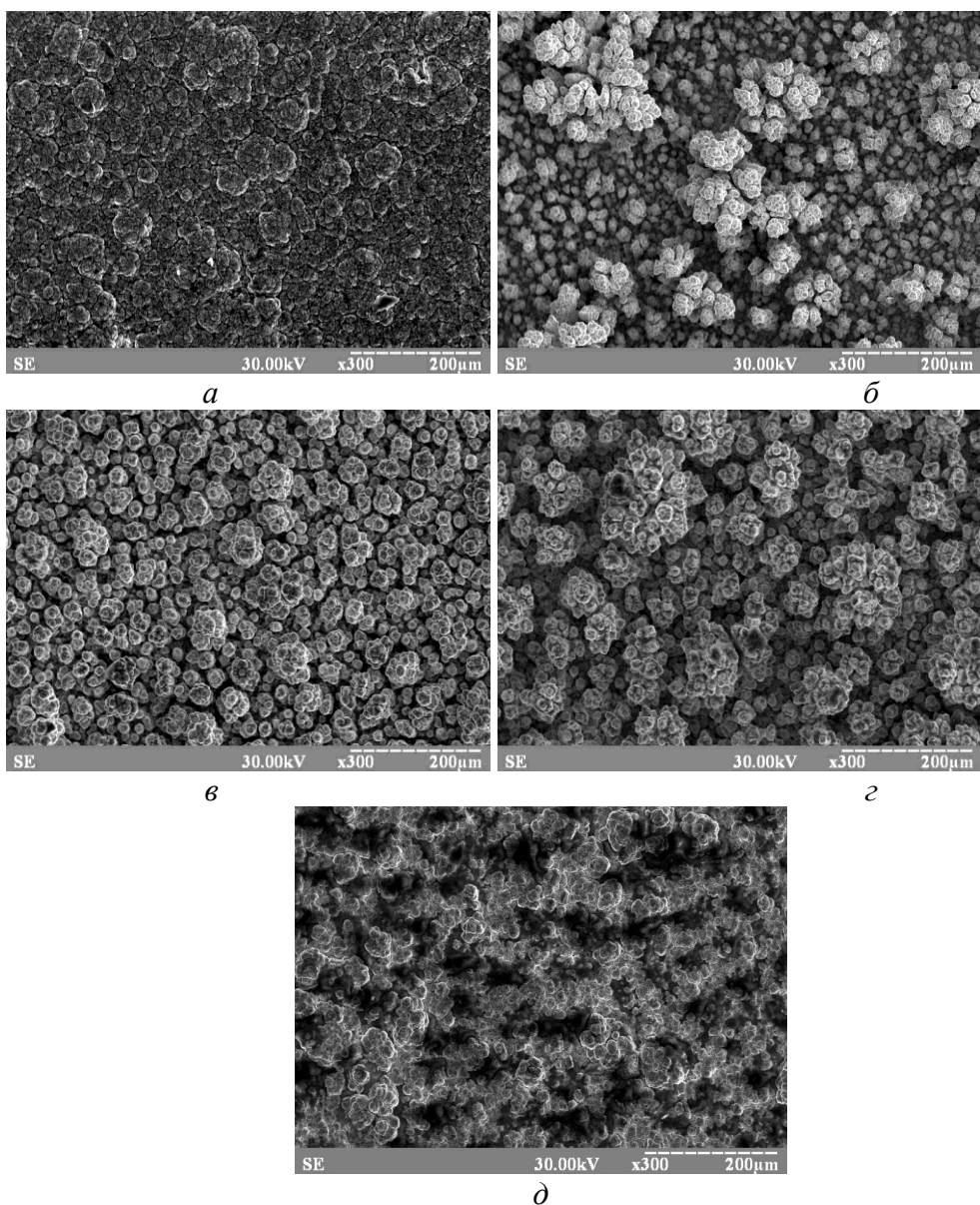
*д*



*е*

*Рис. 4.2. Фрагменти часових залежностей напруги та струму у випадку повільного стохастичного (а, б), швидкого стохастичного (в, г) та імпульсного реверсного (д, е) режимів електроосадження.*

Поверхні прошарків електроосаженої міді були досліджені засобами растрової електронної мікроскопії (див. Рис. 4.3).



*Рис. 4.3. Мікрофотографії поверхні електроосаджених прошарків у вторинних електронах у випадку: (а) стаціонарного режиму №1, (б) стаціонарного режиму №2, (в) повільного стохастичного режиму, (г) швидкого стохастичного режиму, (д) імпульсного реверсного режиму.*

Як видно із мікрофотографій, поверхні, що отримані у процесі осадження у першому стаціонарному (Зразок 1) та реверсному імпульсному (Зразок 5) режимах, найбільш рівномірно заповнені зернами осаду міді (Рис. 4.3а, д). Поверхні, що отримані у другому

стаціонарному та обох стохастичних режимах відрізняються значною неоднорідністю розміщення зерен та їх асоціацій та мають глобулярну будову. Слід відмітити, що розміщення глобул у другому стаціонарному режимі є просторово неоднорідним. Самі глобули мають значні відхилення в своїх розмірах. Розміщення глобул осаду, що отримані в стохастичних режимах, є більш періодичними та просторово однорідними.

### 4.3.1. Інтегральний аналіз дефектності

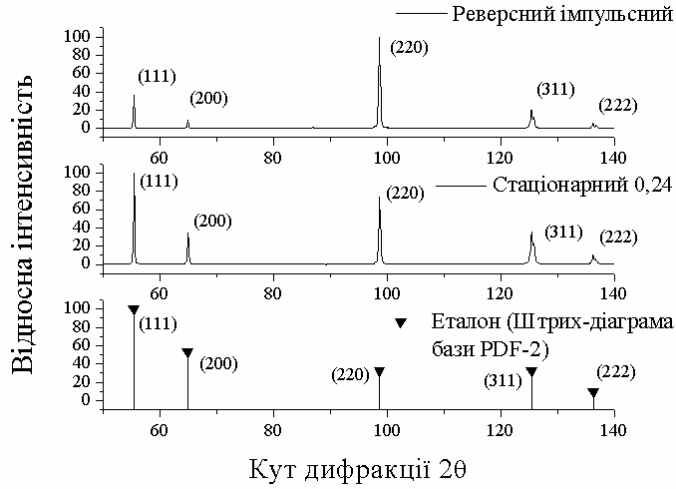
Для вивчення структурного стану електроосаджених прошарків міді, що отримані за різних режимів осадження, були застосовані методи рентгенівської дифрактометрії. Методи аналізу дефектності таких прошарків описані в роботі [17].

У цілому, дефектність пов'язана із середньою густиною струму осадження. У нашому випадку вона найменша у реверсному імпульсному режимі осадження, збільшується у стаціонарному режимі (Зразок 1) і є найбільшою за стаціонарного (Зразок 2) та за стохастичних режимів осадження. Це видно з уширень дифракційних ліній на дифрактограмах, що зображені на Рис. 4.4. На Рис. 4.4 лінії дифрактограм віднормовані до 100 одиниць.

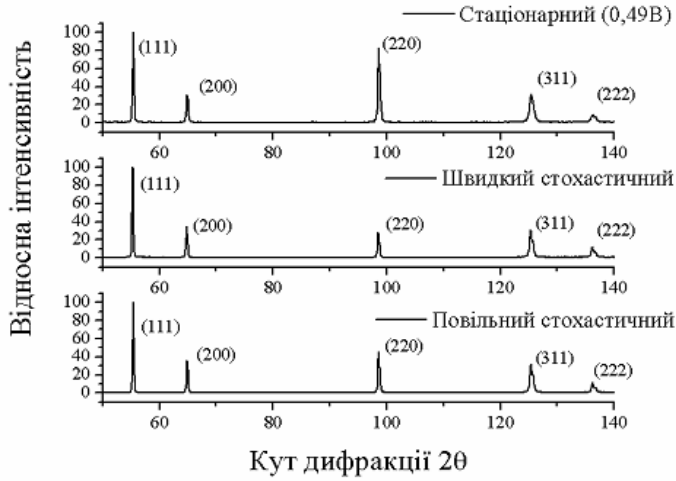
Відомо, що у процесі електролітичного осадження ряду металів утворюється аксіальна текстура росту з кристалографічною віссю, що є перпендикулярною до поверхні осаду [28, 29]. Для вивчення структурного стану електролітичних покриттів міді, що отримані за різних режимів осадження, застосовувались методи рентгенівської дифрактометрії. Отримані дифрактограми (фільтроване Fe-K $\alpha$  випромінювання) у співставленні з еталоном (відпалений спресований порошок міді) та штрих-діаграмою з бази даних PDF-2 наведено на Рис. 4.4. Відносні інтенсивності дифракційних максимумів представлені у Таблиці 4.2.

Якісний розгляд дифрактограм та аналіз даних таблиці показує, що в умовах стохастичного струму формується близький до "полікристального" осад з незначною тенденцією до текстурування вздовж напрямку  $\langle 110 \rangle$ . При цьому можна констатувати відсутність суттєвого впливу на орієнтаційні структурні характеристики швидкості стохастичних коливань. У випадку осадження в стаціонарних умовах (постійний струм), незалежно від потенціалу катоду, текстура (110) осаду стає гострішою, що видно по збільшенню відносної інтенсивності дифракційної лінії (220) міді. За імпульсного реверсного режиму електролітичний осад має яскраво виражену аксіальну текстуру вздовж кристалографічного напрямку  $\langle 110 \rangle$  перпендикулярно до поверхні зразка.

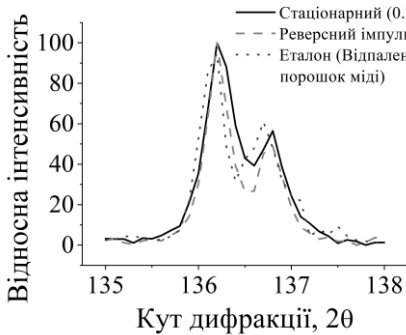




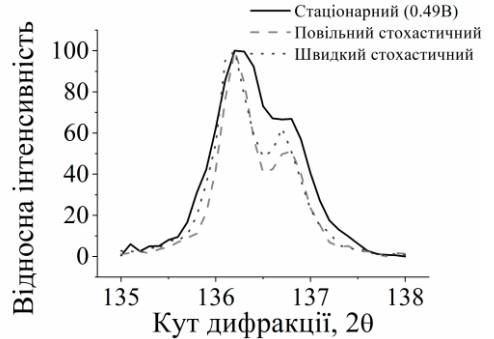
a



б



в



г

Рис. 4.4. Дифрактограми зразків міді, електроосаджених у різних режимах за кутів дифракції 50°-140° (а, б) та 135°-138° (в, г).

Таблиця 4.2.  
Відносні інтенсивності дифракційних максимумів  
електроосаджених прошарків міді

Кристаліграфічні індекси сімейств атомних площин (індекси Міллера)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Зразок 1	100	34	74	35	10
Зразок 2	100	30	82	31	8
Зразок 3	100	36	44	32	11
Зразок 4	100	34	28	30	11
Зразок 5	37	9	100	20	6
Еталон (Відпалений порошок міді)	100	43	30	57	21
Еталон (Штрих-діаграма бази PDF-2)	100	43	17	16	5

Можна припустити, що варіація параметрів (амплітуди і тривалості) імпульсів струму у прямому та зворотному напрямках, буде впливати на ступінь орієнтаційного впорядкування кристалітів міді.

Відомо, що субмікронні розміри кристалітів, мікронапруги та дефектна структура приводять до уширення дифракційних ліній зразка. На Рис. 4.4в наведені нормовані за висотою максимуми (222) від електролітичних осадів, що отримані за постійного струму осадження (Зразок 1), за реверсного імпульсного режиму у співставленні з еталонем (відпалений порошок міді). По ступеню “розщеплення” К-альфа дублету видно, що більш досконалу структуру має осад, що отриманий в реверсному імпульсному режимі. За постійного струму електроосадження формуються кристали з дефектною структурою.

#### 4.3.2. Процедура отримання та дифузійний відпал зразків

Після електролітичного осадження міді отримані пластинки промивалися від залишків електроліту та просушувалися. Перед зануренням мідні пластинки підігрівалися до приблизно 100 °C та оброблялися комерційним каніфольним м'яко-активованим флюсом (Weld Team Decarant Liquid, Lincoln Electric Group) для запобігання виникненню оксидів на поверхні зразка. Зразки занурювалися в попередньо розплавлене і підігріте до 250 °C олово приблизно на 1 с. Дифузійний відпал зразків проводився в атмосфері Ar за температури 210 °C протягом 190 годин.

### 4.3.3. Характеризування зони контакту зразка

В роботі порівнюються наступні характеристики зразків Cu-Sn після дифузійного відпалу:

1. Середні товщини суцільних прошарків фаз  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> та  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn визначалися шляхом ділення відповідної сумарної площі РЕМ зображень зайнятих фазою на загальну довжину контактної поверхні. При цьому належними до фази вважалися лише ті ділянки, які утворюють перколяційний кластер, ізольовані острівці фази не враховувалися.

2. Для характеризування шорсткості межі використовувалися наступні статистичні параметри:  $R_q$  – середнє квадратичне відхилення профілю (середнє квадратичне значень відхилень профілю за координатою у від середньої лінії, що є паралельною вісі x)

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta y_i^2}, \quad (4.1)$$
$$\Delta y_i = y_i - \bar{y};$$

$R_v$  – максимальна глибина впадини відносно середньої лінії

$$R_v = \max |\Delta y_i|, \text{ якщо } \Delta y < 0$$

$R_p$  – максимальна висота піку відносно середньої лінії

$$R_p = \max |\Delta y_i|, \text{ якщо } \Delta y > 0;$$

$R_{sk}$  – коефіцієнт асиметрії

$$R_{sk} = \frac{1}{nR_q^3} \sum_{i=1}^n \Delta y_i^3;$$

$R_{ku}$  – коефіцієнт ексцесу

$$R_{ku} = \frac{1}{nR_q^4} \sum_{i=1}^n \Delta y_i^4;$$

$\lambda$  – середній період нерівностей профілю

$$\lambda = 2 \frac{L}{N_{Change}}$$

де  $N_{Change}$  – кількість змін знаку відхилень  $\Delta y_i$  відносно середньої лінії на проміжку  $L$ . Для фільтрації високочастотних переходів через середню лінію застосовано згладжувальний Salinan фільтр [30].

1. Середня пористість визначалася відношенням площі перерізів пор  $dS^{void}$  до загальної площі фаз  $dS^{phase}$  на двовимірних перерізах.

2. Процент пор на інтерфейсі (саме пори на інтерфейсі є найбільш небезпечними для міцності контакту).

3. Розподіл пор вздовж довжини інтерфейсу  $\rho(\Delta x) = dN^{void}/d\Delta x$ , точніше розподіл за відстанями між сусідніми порами.

4. Розподіл кількості центрів пор за відстанями перпендикулярно до інтерфейсу  $\rho(y) = dN^{void}/dy$ .

5. Розподіл площі перерізів пор за відстанями перпендикулярно інтерфейсу  $\rho_s(y) = dS^{void}/dy$ .

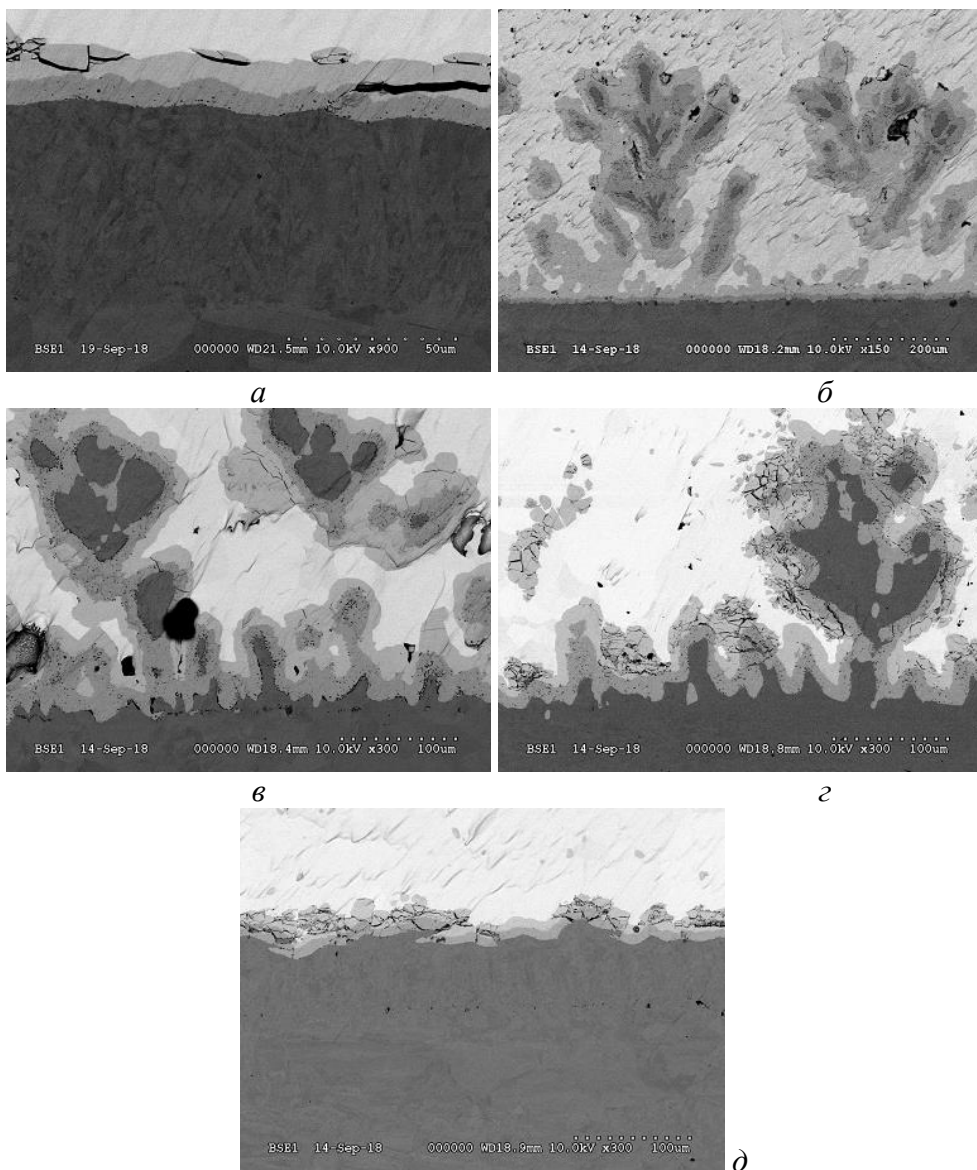
#### 4.4. Результати та обговорення

##### 4.4.1. Характерні РЕМ-зображення контактної зони після відпалу

Проведемо аналіз зображень поверхонь зразків, що отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа, на наявність характерних структурних елементів дифузійної зони зразків, а саме, меж та товщин фаз, наявність та розподіл пор.

Слід зазначити, що звичайні режими полірування алмазними та корундовими пастами не дозволяють отримати придатні для аналізу пористості поверхні зразків із-за значної пластичності міді та відповідного затирання цих пор навіть дрібнодисперсними пастами. Візуалізація неспотворених міжфазних меж та меж дефектів стала можливою після процедури іонно-плазмової очистки відпалених зразків.

Також здійснювалася попередня обробка РЕМ зображень методами Гаусового та нерізкого розмиття за процедурами, що описані в [31]. У [31] розроблено алгоритми попередньої обробки зображення з використанням відповідних матричних фільтрів для покращення ідентифікації меж структурних елементів, аналізу різного типу структурних елементів (розрахунку площ фаз та знаходження кількості і розрахунку розмірів структурних дефектів). Наявність білого шуму в РЕМ зображеннях впливає на визначення положень меж структурних елементів дифузійної зони. Спочатку для позбавлення від шуму в градаціях сірого кольору було застосовано метод Гаусового розмиття, який усереднює значення градації сірого кольору в пікселях зображення стосовно їх оточення, що дає змогу покращити результат розрахунку положень міжфазних меж. На наступному етапі обробки зображень зразків застосовано метод нерізкого розмиття елементів зображення, що дало змогу покращити ідентифікацію топологічних дефектів. Тут за рахунок збільшення локального контрасту в результаті застосування методу нерізкого розмиття зростає точність аналізу пустот та пор на РЕМ зображеннях, оскільки межі цих дефектів на РЕМ зображеннях стають більш контрастними.



*Рис. 4.5. Мікрофотографії поверхні зразків після іонного травлення: (а) стаціонарний режим №1, (б) стаціонарний режим №2, (в) повільний стохастичний режим, (г) швидкий стохастичний режим, (д) імпульсний реверсний режим.*

Спільна характерна риса більшості зразків – це велика шорсткість вихідної поверхні, яка, скоріше за все, призводить до суттєвого викривлення міжфазної межі у процесі твердофазних реакцій та навіть відокремлення значної частини інтерметалідів (spalling). Особливо це стосується покриттів, що отримані в стохастичних режимах та за великих густин струмів осадження. Слід зазначити, що

при визначенні товщин фаз та інших характеристик контактних зон враховувалися лише ті області, що утворювали перколяційний кластер. В цьому випадку ізольовані острівці інтерметалідів, що “замуровані” в матрицю олова, в розрахунку характеристик не враховувалися.

#### 4.4.2. Аналіз дифузійної зони та статистичні залежності пор вздовж та поперек інтерфейсу

Для аналізу пористості фазових прошарків зразків 1-5 було обраховано усереднені статистичні параметри, що приведені в Таблиці 4.3.

Таблиця 4.3.

Усереднені статистичні параметри пористості фазових прошарків після відпалу у твердій фазі за 210 °С протягом 190 годин

Назва	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5
Середній радіус пор, мкм	0,25	0,29	0,25	0,26	0,23
Середня відстань від пор до інтерфейсу Cu/Cu <sub>3</sub> Sn, мкм	1,94	2,98	5,72	3,96	2,41

Середній радіус пор у всіх зразках приблизно однаковий, що видно з Таблиці 4.3. Із збільшенням густини струму осадження середня відстань від пор до інтерфейсу Cu/Cu<sub>3</sub>Sn теж збільшується. Особливо великою ця відстань є в зразках, що отримані за стохастичних режимів осадження. Можливо, причина полягає в тому, що у таких режимах густина дислокацій мідної підкладки більша, тобто К-стоки у міді можуть відтягувати значну частину нерівноважних вакансій на себе, збіднюючи при цьому на пори область фази біля межі.

##### 4.4.2.1. Середні товщини суцільних прошарків фаз $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> та $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn

У ході вимірювання та теоретичного аналізу товщин фазових прошарків необхідно брати до уваги наступні параметри: суттєва частина реакції відбувається протягом короткого інтервалу часу, під час якого тверда мідь взаємодіє з рідким оловом. При цьому основною

зростаючою фазою є зубцеподібна  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  фаза. Якби інтерфейс був плоским, то товщина цієї фази визначалась би швидкістю постачання міді до розплавленого олова через канали між зубцями [3]

$$R = \sqrt[3]{\frac{9 D \delta (C^b - C^e)}{2 C_i}} t, \quad (4.8)$$

де  $D = 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{с}$  [8],  $\delta = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  [8],  $(C^b - C^e) = 8,75 \cdot 10^{-3}$  [8],  $C_i = 6/11$  [8],  $t = 2 \text{ с}$ .

В останній формулі взято час реакції рівним 2 с замість 1 с (власне часу занурювання), оскільки певний час після витягування зразка олово залишається рідким. У режимі твердофазної дифузії у системі мідь/олово кінетика росту фаз має визначатись рівняннями, що виведені з рівнянь балансу потоків в випадку плоских міжфазних меж [8]. Відповідно до результатів роботи [8] можна було очікувати співвідношення товщин фаз порядку одиниці у випадку твердофазного дифузійного відпалу. Реально розраховані товщини фаз приведені в Таблиці 4.4.

Таблиця 4.4.

Усереднені товщини фазових прошарків після відпалу у твердій фазі при 210 °С протягом 190 годин

Зразок	$\text{Cu}_3\text{Sn}$ , мкм	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , мкм
1	6.5	9.5
2	9.2	26.1
3	13.2	15.1
4	9.8	6.2
5	7.9	8.7

Як бачимо, товщини двох фаз мають порядок десяти мікрон, що значно більше оцінки товщини фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  відразу після рідкофазної реакції. Це значить, що в даному випадку початковою стадією реакції можна знехтувати. Із п'яти режимів у чотирьох випадках співвідношення між товщинами фаз дійсно близьке до одиниці, крім стаціонарного режиму з високою густиною струму, коли товщина фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  перевищує товщину фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  майже в три рази. Крім того, в швидкому стохастичному режимі (Зразок 4) товщина фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  у майже півтора рази менша за  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Це пов'язано з хвилястістю вихідного інтерфейсу і, як наслідок, із подальшим “під’їданням” виступів із формуванням ізольованих острівців фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , які не враховуються в інтегральній товщині прошарків.

#### 4.4.2.2. Шорсткість

Параметри шорсткості інтерфейсу Cu/Cu<sub>3</sub>Sn зразків 1-5 представлені в Таблиці 4.5.

З Таблиці 4.5 видно, що отримані в стохастичних режимах зразки (Зразок 3 та Зразок 4) мають найбільші значення перепаду висот відносно середньої лінії (параметри  $R_v$ ,  $R_p$ ), а також середнє квадратичне ( $R_q$ ) відхилення профілю (середнє квадратичне абсолютних значень відхилень профілю від середньої лінії). В отриманих у стаціонарних режимах зразках коефіцієнт асиметрії ( $R_{sk}$ ) від'ємний, це означає, що абсолютні значення глибин впадин дещо більші за абсолютні значення висот піків. Зразки 4 та 5 мають найбільш вузькі розподіли абсолютних відхилень профілю від середньої лінії ( $R_{ku}$ ). Середній крок нерівностей профілю  $\lambda$  у випадку стохастичних режимів електроосадження виявився у рази меншим ніж в стаціонарних та реверсному імпульсному режимах.

Таблиця 4.5.

Статистичні параметри шорсткості інтерфейсу фазових прошарків після відпалу в твердій фазі при 210 °С протягом 190 годин

Назва	$R_q$ , мкм	$R_v$ , мкм	$R_p$ , мкм	$R_{sk}$	$R_{ku}$	$\lambda$ , мкм
Зразок 1	1,5	3,2	3,1	-0,05	2,31	23,5
Зразок 2	2,4	5,5	3,7	-0,23	1,98	83,5
Зразок 3	8,6	12,5	19,3	0,57	2,04	7,4
Зразок 4	9,1	14,1	25,2	0,87	3,48	3,9
Зразок 5	3,5	8	8,6	0,49	3,9	31,9

#### 4.4.2.3. Середня пористість

Середня пористість зразків після кожного з п'яти режимів осаження і після подальших реакцій, представлена на Рис 4.6.



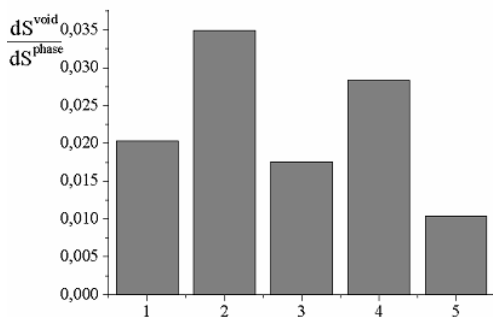


Рис. 4.6. Середня пористість зразків.

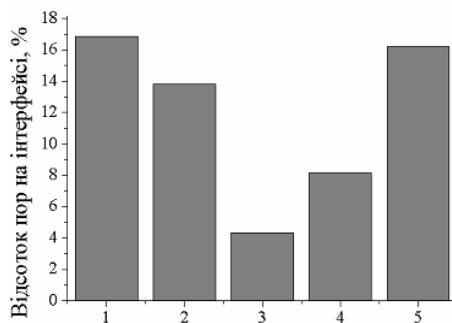


Рис. 4.7. Процент пор на інтерфейсі.

Отже, відношення загальної площі пор до площі перерізу інтерметалідів виявляється максимальним за максимального струму осадження. Під час зменшення струму осадження ця пористість зменшується, якщо не враховувати обидва стохастичні режими. Можливо причина полягає в тому, що одним із видів дефектності є малий розмір зерен. За більшої густини струму осадження розмір зерен у мідному покритті стає меншим. Отже, більшою стає густина можливих центрів пороутворення – стиків зерен на інтерфейсі Cu/Cu<sub>3</sub>Sn. Як побачимо нижче, ефективна напруга в імпульсному реверсному режимі нижча, ніж у стаціонарних режимах. Тому зрозуміло, що у цьому режимі слід очікувати більших розмірів зерен і, відповідно, меншої густини стиків та меншої пористості.

#### 4.4.2.4. Процентне співвідношення кількості пор на інтерфейсі Cu/Cu<sub>3</sub>Sn

Відносна частка пор, які утримуються рухомим інтерфейсом Cu/Cu<sub>3</sub>Sn, приведена на Рис. 4.7. У роботі [15] була висунута теорія кінетичного пінігування пор на рухомому інтерфейсі Cu/Cu<sub>3</sub>Sn, як додатковий фактор до Зінеровського пінігування капілярними силами (див. також параграф 3.6 цієї монографії). Ідея полягає в тому, що градієнт концентрації вакансій у Cu<sub>3</sub>Sn фазі створює додаткову рушійну силу у процесі наближення пори до інтерфейсу. Цей градієнт залежить від дефектності мідної матриці, точніше від густини дислокаційних стоків у міді, яка залежить від попередньої обробки. У роботі [15] був зроблений висновок “Більше дефектів – менше пінігування”. Саме така картина спостерігається у порівнянні режимів 1 і 2. Схоже також, що це правило діє і у випадку стохастичних режимів осадження.

#### 4.4.2.5. Кількість пор на одиницю довжини

Для визначення кількості пор на одиницю довжини інтерфейсу спочатку розраховувалась середня відстань між порами вздовж інтерфейсу і далі знаходилося значення  $l = 1/\bar{l}$ . Цей параметр має ясний фізичний зміст лише для відносно малої шорсткості інтерфейсу, що спостерігається після осадження в режимах 1, 2, 5. Тут, для кращого порівняння ми ввели ефективну напругу для 5-го (реверсного) режиму, яка дорівнює

$$U_{ef} = \frac{U^+t^+ - U^-t^-}{t^+ + t^-} \quad (4.9)$$

За наших параметрів  $U^+ = 0,367 \text{ В}$ ,  $U^- = 0,119 \text{ В}$ ,  $t_+/t_- = 2 \text{ т}$  отримуємо  $U_{ef} = 0,205 \text{ В}$ . Результати порівняння представлені в Таблиці 4.6. Бачимо, що існує приблизно лінійна емпірична залежність між прикладеною ефективною напругою в процесі осадження і кількістю пор на одиницю довжини інтерфейсу

$$\frac{1}{\bar{l}} \approx kU. \quad (4.10)$$

Таблиця 4.6.  
Залежність густини пор від ефективної напруги для  
нестохастичних режимів

Зразок	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 5
$U_{ef}$	0.24 В	0.49 В	0.205 В
$\frac{1}{\bar{l}}$	0.75 мкм <sup>-1</sup>	1.23 мкм <sup>-1</sup>	0.59 мкм <sup>-1</sup>
$\frac{(1/\bar{l})}{U}$	3.1 мкм <sup>-1</sup> В <sup>-1</sup>	2.5 мкм <sup>-1</sup> В <sup>-1</sup>	2.9 мкм <sup>-1</sup> В <sup>-1</sup>

У даний аналіз ми не включили зразки, що отримані в стохастичних режимах (Зразок 3 та Зразок 4), оскільки в цих зразках важко говорити про вісь x як про міру зміщення вздовж інтерфейсу. Як видно з вище приведених РЕМ зображень сумарна довжина вигинів є більшою ніж довжина інтерфейсу по осі x.

#### 4.4.2.6. Розподіл пор вздовж інтерфейсу

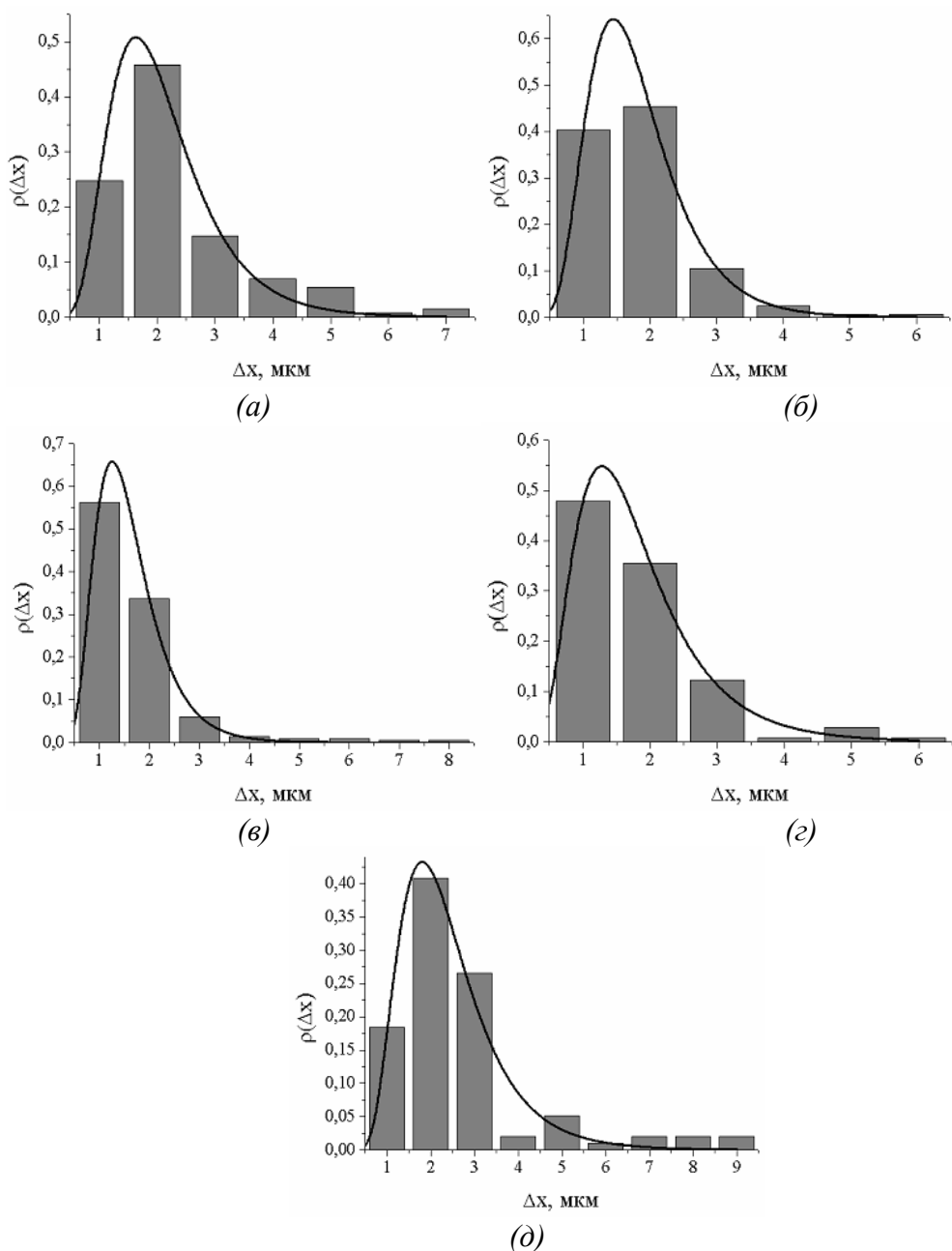


Рис 4.8. Гістограми розподілу пор вздовж довжини інтерфейсу: (а) стаціонарний режим (Зразок 1), (б) стаціонарний режим (Зразок 2), (в) повільний стохастичний режим, (г) швидкий стохастичний режим, (д) імпульсний реверсний режим.

В ідеалі, якби інтерфейс був плоским і якби зародження пор на цьому інтерфейсі було абсолютно випадковим, то можна було б очікувати розподіл Пуассона для гістограми розподілів відстаней між порами:

$$\rho(\Delta x) = \rho_0 \exp\left(-\frac{\Delta x}{\lambda}\right). \quad (4.11)$$

Якщо пори більше люблять одні місця інтерфейсу і менше інші, тобто якщо існують певні ділянки більш вигідного утворення пор, то розподіл може стати, наприклад, двохмодовим:

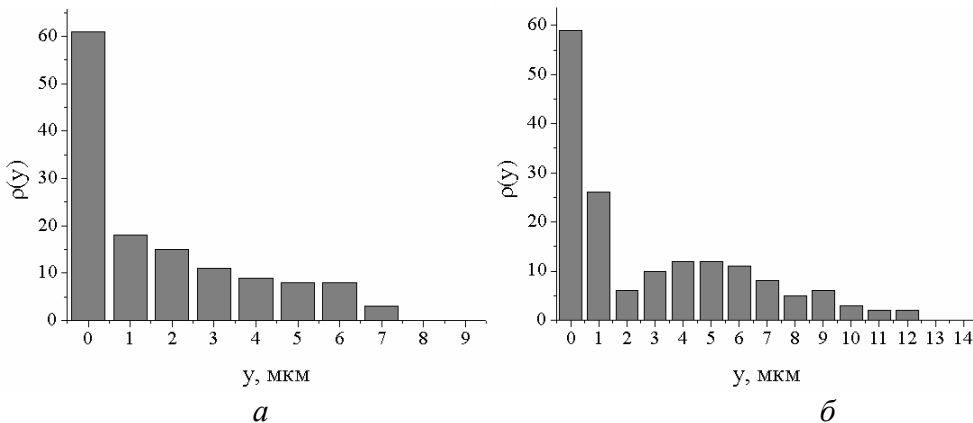
$$\rho(\Delta x) = \rho_{10} \exp\left(-\frac{\Delta x}{\lambda_1}\right) + \rho_{20} \exp\left(-\frac{\Delta x}{\lambda_2}\right). \quad (4.12)$$

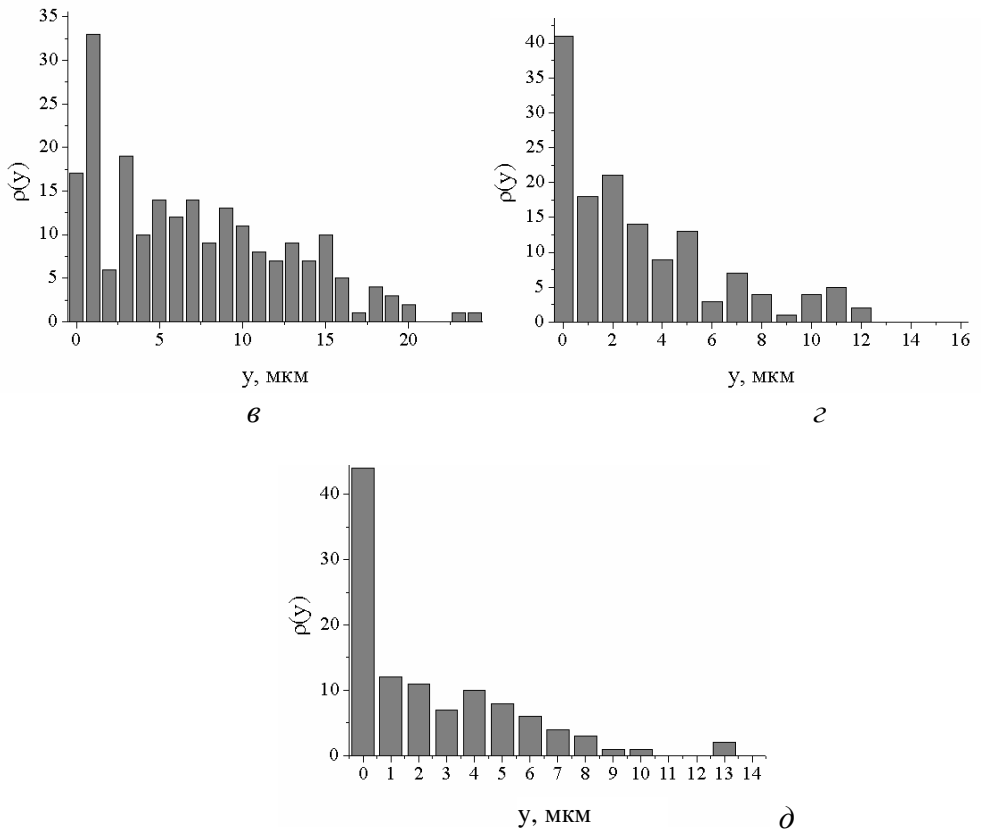
Отримані результати показують, що замість Пуасонівського краще підходить апроксимування логнормальним розподілом, особливо для немонотонних гістограм.

З гістограм на Рис. 4.8 видно, що розподіли по відстані дуже далекі від Пуасонівського, а значить утворення пор на інтерфейсі є скорельованим ефектом.

#### 4.4.2.7. Розподіл кількості центрів пор перпендикулярно до інтерфейсу

Практично у всіх випадках безпосередньо біля самого інтерфейсу фіксується пік розподілу пор, що свідчить про пінінгування пор рухомих інтерфейсом.





*Рис 4.9. Гістограми розподілу кількості центрів пор перпендикулярно до інтерфейсу: (а) стаціонарний режим (Зразок 1); (б) стаціонарний режим (Зразок 2); (в) повільний стохастичний режим; (г) швидкий стохастичний режим; (д) імпульсний реверсний режим.*

#### **4.4.2.8. Розподіл площі перерізів пор перпендикулярно до інтерфейсу**

Для розподілу площ пор спостерігається аналогічна картина, що й для розподілу центрів пор, тобто біля інтерфейсів знаходиться не лише максимальний процент центрів пор, а також і максимальний процент площі перерізів пор. Тобто, пори біля інтерфейсу також є досить крупними.

При цьому у випадку малого струму осадження біля інтерфейсу знаходиться більша частина усіх пор, а у випадку стохастичних режимів кількість пор в середині інтерметалідних прошарків суттєво перевищує кількість пор на інтерфейсі.

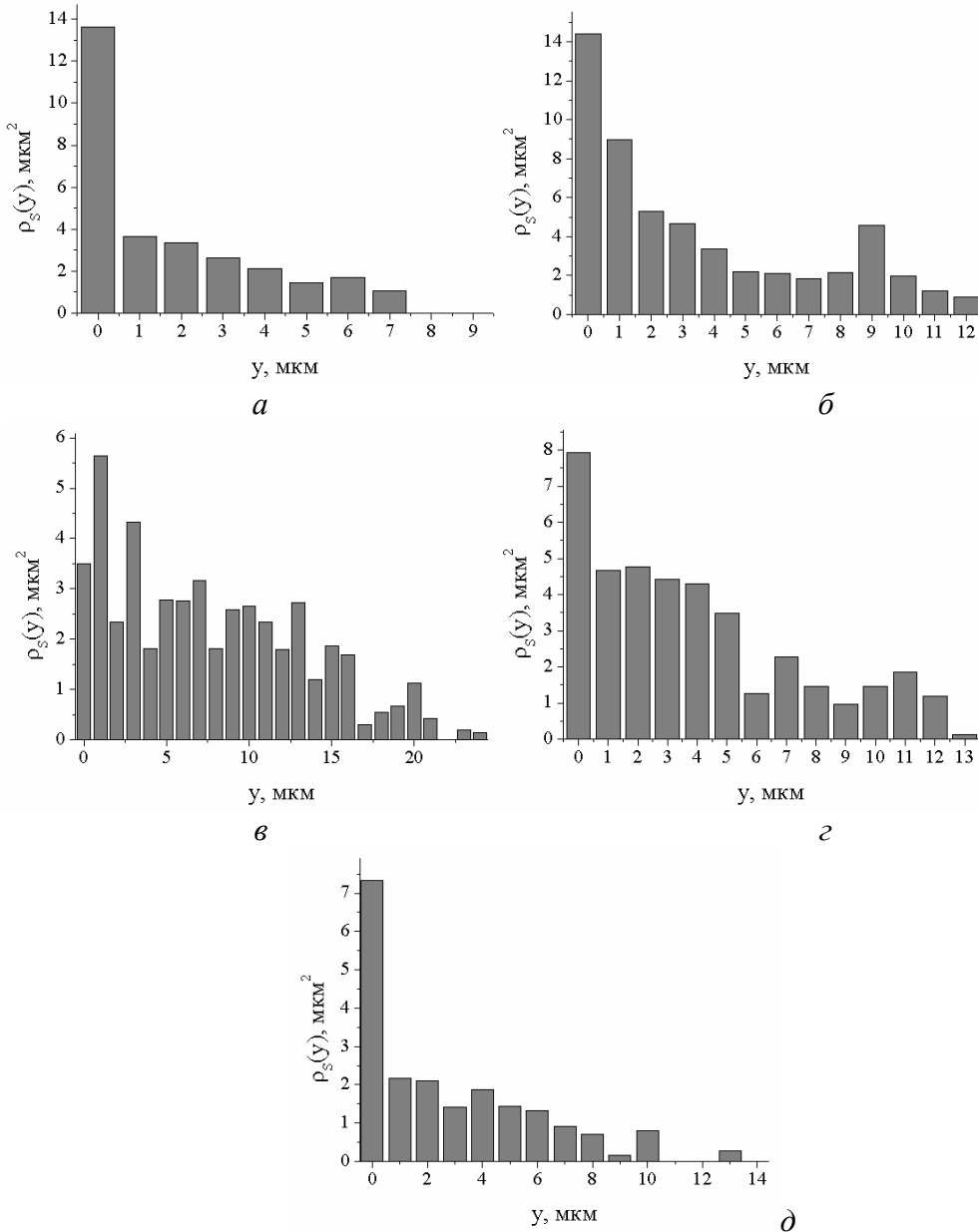


Рис. 4.10. Гістограми розподілу площі перерізів пор перпендикулярно інтерфейсу: (а) стаціонарний режим (Зразок 1); (б) стаціонарний режим (Зразок 2); (в) повільний стохастичний режим; (г) швидкий стохастичний режим; (д) імпульсний реверсний режим.

## Висновки до Розділу 4

Перевірено гіпотезу про вплив попередньої обробки прокатаних мідних пластинок шляхом застосування різноманітних режимів

електроосадження на них міді на дефектність контактної зони після твердофазних реакцій мідь олово.

Особливістю проведеного дослідження є використання не лише режимів осадження з постійним або періодичним струмом, але й також реалізація швидкого та повільного стохастичних режимів, що реалізовані за допомогою розробленого апаратно-програмного комплексу. Стохастичні режими електроосадження отримано на основі моделі генератора Чуа випадкових коливань біля двох стаціонарних точок. Стаціонарні стани підбиралися з аналізу поляризаційної кривої згідно з умовами електросадження.

В результаті [32]:

1. Підтверджено закономірність: чим більша густина струму електроосадження, тим більша дефектність покриття і тим більша пористість фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , яка виникає під час твердофазної реакції між міддю та оловом.

2. Зокрема, кількість пор на одиницю довжини інтерфейсу (в довільно вибраному перерізі) приблизно пропорційна напрузі в процесі осадження міді на мідь.

3. Процент пор, які захоплюються рухомих інтерфейсом, теж залежить від дефектності. При цьому підтверджується гіпотеза роботи [15]: “Більше дефектів – менше пінінгування”.

4. Розподіл за відстанями між порами не відповідає Пуассонівському і добре апроксимується логнормальним розподілом, що вказує на корельованість пороутворення в різних місцях.

5. Вперше визначено розподіл пор за відстанями від інтерфейсу. Він показує аномальне скупчення пор на самому інтерфейсі, або на невеликій відстані від нього. Відповідне аналітичне наближення має бути проведене в окремому дослідженні.

6. Механічна міцність контакту визначається не лише товщиною фазових прошарків, але і шорсткістю та геометрією інтерфейсу. Цілком можливо, що аномальна шорсткість, отримана за допомогою стохастичних режимів, може суттєво вплинути на міцність відносно направлених навантажень.

---

#### **СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4:**

1. Tu, K. N. (2010). *Electronic thin-film reliability*. Cambridge University Press.
2. Tu, K. N. (2007). *Solder joint technology* (Vol. 117, p. 327). New York: Springer.
3. Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2002). Kinetic theory of flux-driven ripening. *Physical Review B*, 66(11), 115403.
4. Tu, K. N., Gusak, A. M., & Li, M. (2003). Physics and materials challenges for lead-free solders. *Journal of applied Physics*, 93(3), 1335-1353.

5. Suh, J. O., Tu, K. N., Lutsenko, G. V., & Gusak, A. M. (2008). Size distribution and morphology of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> scallops in wetting reaction between molten solder and copper. *Acta Materialia*, 56(5), 1075-1083.
6. Liashenko, O. Y., & Hodaj, F. (2015). Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid Sn–Cu solder or solid Sn–Cu solder at 222 C: Experimental results versus theoretical model calculations. *Acta Materialia*, 99, 106-118.
7. Liashenko, O. Y., Lay, S., & Hodaj, F. (2016). On the initial stages of phase formation at the solid Cu/liquid Sn-based solder interface. *Acta Materialia*, 117, 216-227.
8. Liashenko, O., Gusak, A. M., & Hodaj, F. (2014). Phase growth competition in solid/liquid reactions between copper or Cu<sub>3</sub>Sn compound and liquid tin-based solder. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(10), 4664-4672.
9. Гегузин, Я. Е., Бао, Н. Ч., & Парицкая, Л. Н. (1969). Влияние малых давлений на эффект Френкеля при взаимной диффузии. *Физика металлов и металловедение*, 27.
10. Гегузин, Я. Е. (1979). *Диффузионная зона*. Наука.
11. Gusak, A. M., & Storozhuk, N. V. (2013). Competition of K and F sinks during void formation. *The Physics of Metals and Metallography*, 114(3), 197-206.
12. Zaporozhets, T. V., Storozhuk, N. V., & Gusak, A. M. (2016). Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion—Alternative Models. *Металлофизика и новейшие технологии*.
13. Wang, Y. W., Lin, Y. W., & Kao, C. R. (2009). Kirkendall voids formation in the reaction between Ni-doped SnAg lead-free solders and different Cu substrates. *Microelectronics Reliability*, 49(3), 248-252.
14. Liu, T. C., Liu, C. M., Huang, Y. S., Chen, C., & Tu, K. N. (2013). Eliminate Kirkendall voids in solder reactions on nanotwinned copper. *Scripta Materialia*, 68(5), 241-244.
15. Gusak, A., Zaporozhets, T., & Janczak-Rusch, J. (2017). Kinetic pinning versus capillary pinning of voids at the moving interface during reactive diffusion. *Philosophical Magazine Letters*, 97(1), 1-10.
16. Nikolenko, Y. V., Diduk, V. A., Korol, Y. D., & Lyashenko, Y. O. (2017). Development and application of hardware-software complex process control electrolytic copper deposition mode with stochastic vibrations. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, 389(1). (in Ukrainian).
17. Tiutenko, V. M., Morozovych, V. V., Diduk, V. A., Kolinko, S., & Lyashenko, Y. O. (2018). The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, (1).(in Ukrainian).
18. Беленький, М. А., & Иванов, А. Ф. (1985). Электроосаждение металлических покрытий. *М.: Металлургия*, 288.
19. Попов, К. И., Djokić, S. S., Nikolić, N. D., & Jović, V. D. (2016). *Morphology of electrochemically and chemically deposited metals*. Switzerland: Springer.



20. Medvedev, A. A., & Semenov, S. (2005). Pulsed metallization of printed circuit boards. *Tekhnologiy V Elektronnoi Promyshlennosti (Technology in the Electronic Industry)*, 3, 68-70.
21. Капица, М. (2006). Гальваническая металлизация в производстве печатных плат. *Технологии в электронной промышленности*, (2), 20-24.
22. Kilimnik, A. B. (2008). Electrochemical processes on direct and alternating current. *Vestnik TGTU (Bulletin of TSTU)*, 14(4), 903-916. (in Russian).
23. Stevich, Z., Raychich-Vuyasinovich, M., & Stoilkovich, Z. (2003). Control of impulse mode in electroplating. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature (Technology and design in electronic equipment)*, 5, 51-52. (in Russian).
24. Ущатовський, Д. Ю., Лінючева, О. В., Донченко, М. І., Бик, М. В., & Цимбалюк, А. С. (2016). Спосіб керування морфологією катодного осаду на основі визначення електрохімічного опору процесу електроосадження міді. *Наукові вісті Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут*, (2), 114-121.
25. Гринченко, В. Т., Мацьпура, В. Т., & Снарский, А. А. (2007). Введение в нелинейную динамику. Хаос и фракталы. М.: ЛКИ.
26. Chua, L. (1980). Dynamic nonlinear networks: State-of-the-art. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 27(11), 1059-1087.
27. Matsumoto, T. (1984). A chaotic attractor from Chua's circuit. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 31(12), 1055-1058.
28. Вассерман, Г., & Гревен, И. (1969). *Текстуры металлических материалов: пер. с нем.* Металлургия.
29. Kochergin, S. M., & Leontiev, A. V. (1973). *Образование Текstur Pri Elektrokristallizatsii Metallov.* (in Russian).
30. Grewal, M. S., & Andrews, A. P. (2001). "Kalman Filtering: Theory and Practice Using Matlab," John Wiley & Sons. New York.
31. Морозович, В. В., Гонда, А. Р., & Ляшенко, Ю. О. (2017). Застосування попередньої обробки зображень із растрового електронного мікроскопа для покращення ідентифікації структурних елементів. *Cherkasy University Bulletin: Applied Mathematics. Informatics*, (1-2).
32. Morozovych, V. V., Honda, A. R., Lyashenko, Y. O., Korol, Y. D., Liashenko, O. Y., Cserhati, C., & Gusak, A. M. (2018). Influence of copper pretreatment on the phase and pore formations in the solid phase reactions of copper with tin. *Металлофізика и новейшие технологии*, 40(12), 1649-1673.

**РОЗДІЛ 5**  
**ДИFUЗІЙНО-КОНТРОЛЬОВАНИЙ**  
**САМОПОШИРЮВАНИЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ**  
**У МУЛЬТИШАРУВАТИХ ФОЛІЯХ**  
**З НАНОРОЗМІРНИМ ПЕРІОДОМ БІНАРНИХ ПРОШАРКІВ**  
(Т. В. Запорожець, А. М. Гусак)

У даному розділі представлено дослідження Самопоширюваного Високотемпературного Синтезу (СВС) у фоліях (бінарних мультишаруватих плівках з бамбуковою структурою зерен і почерезними нанорозмірними прошарками компонентів) з точки зору дифузійно контрольованого процесу з урахуванням можливих нанорозмірних ефектів. Для їх прикладного використання в технологіях безкисневого локального зварювання важлива насамперед оцінка характеристик фронту реакції.

У параграфі 5.1 представлено геометрію базової моделі та загальні підходи до опису реакційної дифузії у мультишаруватій структурі з поправкою на просторову неоднорідність температурного поля. У параграфі 5.2 запропоновано самоузгоджену феноменологічну модель стаціонарного поширення СВС-фронту. Самоузгодженість полягає в урахуванні не лише впливу дифузійних і термодинамічних характеристик системи на тепловиділення, а й зворотного впливу тепловиділення на коефіцієнт реакційної дифузії (щоправда, без введення температурної залежності для термодинамічного стимулу). На відміну від моделі Т. Вейса [1] із самоузгодженим розв'язком рівняння теплопровідності й опису взаємної дифузії через розв'язок другого рівняння Фіка, ми розглядаємо екзотермічне фазоутворення лише на рухомих міжфазних інтерфейсах внаслідок росту ІМС. Це суттєво спрощує опис і, навіть, дозволяє враховувати нерівноважні фактори. Так, у параграфі 5.3 додатково враховано характеристики вакансійної підсистеми фолії. Одна з них пов'язана з процесом виготовлення фолій, коли швидке наплення компонентів на відносно холодну підкладку спричинює значне початкове вакансійне пересичення матеріалу (порівняно з рівноважним значенням при температурі виготовлення). Друга характеристика зумовлена особливостями СВС: через інерційність вакансійна підсистема не встигає підлаштуватися під нову температуру у швидкому фронті реакції, тому рівноважна концентрація вакансій, навпаки, може бути заниженою.

Як правило, дифузійні системи, у яких можливий СВС, є багатофазними. За результатами рентгенівських *in situ* досліджень СВС-фронту [2] ріст фаз відбувається послідовно, а одночасний ріст фаз малоймовірний через наноперіодичність прошарків реагентів фолії. У параграфі 5.4 феноменологічну модель одностадійної реакції модифіковано для опису двостадійного СВС-процесу (росту двох послідовних фаз у фронті реакції СВС). Також представлено порівняння характеристик фронту одно- та двостадійної СВС-реакцій, отриманих з феноменологічних моделей.

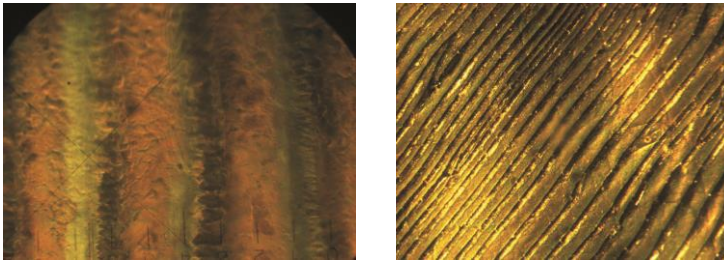
У параграфі 5.5 феноменологічні результати співставлено з аналітичними оцінками швидкості та максимальної температури фронту. Хороша відповідність дає підстави використовувати аналітичні формули для визначення концентраційних і геометричних параметрів фолії та експрес прогнозування характеристик СВС-фронту при використанні фолій.

Отримані прості формули для оцінки температури та швидкості СВС-фронту важливі не лише з практичної точки зору, а й для розробки моделей урахування тепловідведення (параграф 5.6), дослідження осциляційного режиму (параграф 5.7), розв'язування оберненої задачі для визначення ефективних термодинамічних і дифузійних параметрів фолії (параграфи 5.8 і 5.9).

Враховуючи невідворотність тепловідведення у реальних експериментах і його істотний вплив на перебіг реакції, у параграфі 5.6 на основі аналітичних оцінок швидкості й температури фронту виведено критерій горіння/гасіння СВС-реакції у фолії, проаналізовано його залежність від характеристик фолії, оцінено товщину фолії для підтримання реакції в умовах тепловідведення.

Самопідтримання реакції високотемпературного синтезу реалізується циклічним повторенням кількох причинно-наслідкових явищ: виділенням тепла → підвищенням температури → прискоренням дифузійного процесу → активним перемішуванням реагентів → інтенсивнішою хімічною реакцією з виділенням тепла. Очевидно, що для стаціонарного поширення фронту всі етапи повинні бути узгодженими. Якщо умови реакції відхиляються від оптимальних (виділення тепла зменшується і/або втрати тепла збільшуються) виникають різні типи нестаціонарних режимів, які впливають на мікроструктуру продукту реакції [3]. Зокрема, після проведення перших власних дослідів поширення СВС у смужці фолії ми помітили, що на поверхні утворюється рифлення (гофр) паралельно фронту реакції з майже постійним періодом (рис. 5.1). Ми відразу інтуїтивно припустили, що утворений гофр є причиною неоднорідного перебігу реакції, але вважали це винятком. Очевидно, людській свідомості

притаманно прагнути стабільності. Ще у піонерських роботах по ланцюгових реакціях Н. Семенов зазначає: «...можливо й справді у природі є винятком деякі випадки рівноважного стану, яким ми приписуємо таке загальне значення тільки тому, що теоретично вони простіше можуть бути проаналізовані» [4]. Наступні експерименти підтвердили, що утворення гофру не є винятком і має високу ймовірність, а його виникнення корелює з особливостями фазоутворення (параграф 5.9). У параграфі 5.6 представлено феноменологічну модель осциляційного режиму СВС на базі стаціонарної моделі параграфа 5.2. Досліджено фазову діаграму стаціонарного й осциляційного режимів СВС з урахуванням не лише термодинамічних і дифузійних параметрів, а й частки чистих компонентів на момент ініціації СВС.



*Рис. 5.1. Утворення гофру на поверхні фолії після проходження СВС-фронту.*

Моделі й аналітичні оцінки в аносованих вище параграфах цього розділу використовують термодинамічні та дифузійні параметри, значення яких залежать від дефектності структури (наявності вакансій, дислокацій, меж зерен і можливого відхилення їх концентрацій від рівноважних при температурі реакції), послідовності фазоутворення та особливостей росту фаз при нерівноважному СВС-процесі. У параграфах 5.8 і 5.9 запропоновано напіваналітичну схему розв'язку оберненої задачі для визначення із еталонних експериментів ефективних термодинамічних і дифузійних параметрів матеріалу з подальшим їх використанням для прогнозування швидкості та температури СВС-фронту при одно- і двостадійній реакціях з урахуванням тепловідведення.

У параграфі 5.10 представлено мезоскопічну модель для моделювання синергетичної еволюції концентраційного та температурного полів з урахуванням тепловиділення в результаті реакційної дифузії.

## 5.1. Базова модель

Розглянемо геометрію моделі, яку будемо використовувати в цьому розділі незалежно від методів дослідження (аналітичних, феноменологічних, атомістичного чи мезоскопічного моделювання). Також у всіх методах спільним є підхід до визначення тепловиділення через термодинамічний потенціал (енергію, що виділяється при фазоутворенні з розрахунку на один атом) і використання Вагнерівського коефіцієнта дифузії, який враховує рушійні сили дифузійного процесу внаслідок градієнта не лише концентрацій, а й хімічних потенціалів.

### 5.1.1. Геометрія базової моделі

Розглянемо смужку мультишаруватої двокомпонентної фолії, яка складається з  $M$  почережних прошарків компонентів А і В (рис. 5.2). Ширина смужки  $W$ , період бінарних прошарків  $4l$ , де  $l$  відповідає половині товщини прошарку одного реагента (у більшості моделей вважаємо товщини прошарків компонентів А і В рівними).

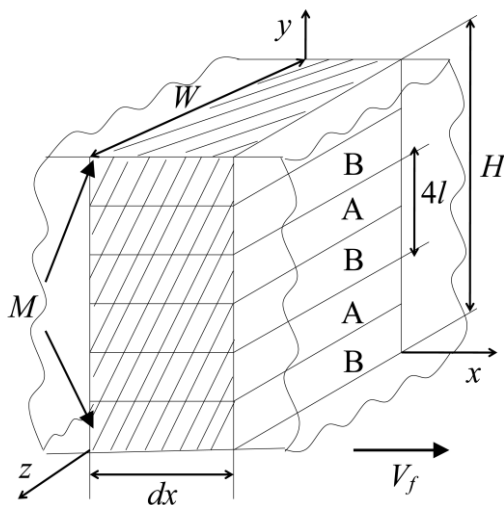


Рис. 5.2. Модель мультишаруватої бінарної фолії з періодом  $4l$ . СВС-фронт рухається зі швидкістю  $V_f$  по вісі  $x$ .

При ініціації СВС-реакції (підведенні локального джерела тепла) різко зростає коефіцієнт дифузії  $D$ , що призводить до реакційної екзотермічної дифузії у нормальному до поверхні фолії напрямі (вздовж концентраційного градієнта між прошарками компонентів по

вісі  $y$  – рис. 5.3). Оскільки дифузійне перенесення продукту горіння у напрямі поширення фронту  $x$  практично відсутнє, то за час дифузії вздовж вісі  $y$  тепловий фронт пошириться з коефіцієнтом температуропровідності  $a^2$  на відстань  $y = \sqrt{a^2/D} = 1/\sqrt{Le} \sim 10^3$  разів більшу ( $Le$  – число Льюїса). Це дозволяє розглядати профіль СВС-фронту дискретно, розбивши його на таку кількість дрібних інтервалів, щоб на кожному з них вважати температуру постійною, дифузійний процес ізотермічним, а час проходження фронту достатнім для утворення кінцевого продукту твердофазної реакції горіння. Якщо припустити, що зовнішнє тепловідведення і втрати тепла при ендотермічних процесах (наприклад, плавленні алюмінію) неістотні, то кінцева фаза (суміш фаз) визначиться початковим концентраційним складом фолії.

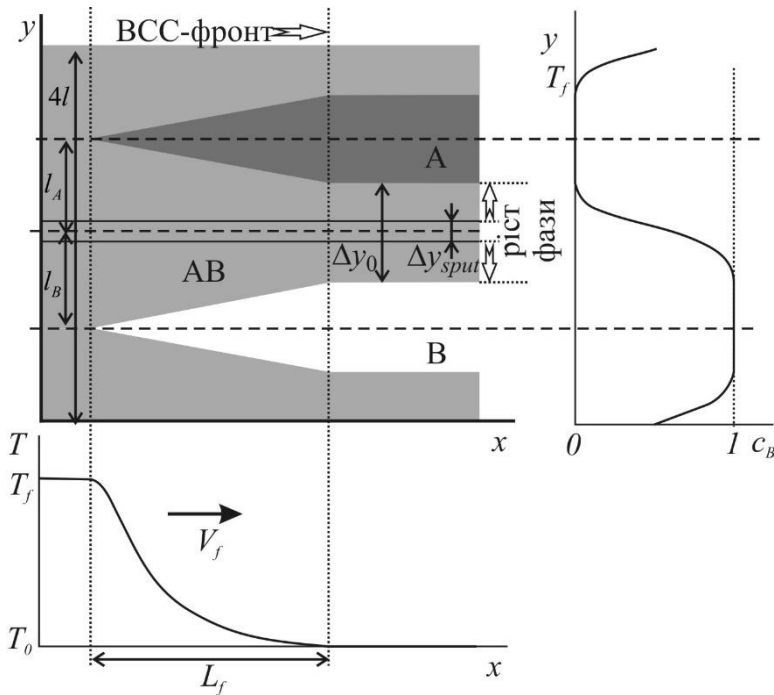


Рис. 5.3. Схема росту фази в періоді  $4l$  мультишароватї фолії у результатї наплення  $\Delta y_{sput}$ , старіння  $\Delta y_0 - \Delta y_{sput}$  і СВС-реакції  $2l - \Delta y_0$ .

Вважаємо всі прошарки фолії однаковими. Тоді, не порушуючи загальності задачі, можна розглядати бінарний півперіод А|В мультишару товщиною  $l_A + l_B$  (рис. 5.3). Виключенням є моделі з

урахуванням зовнішнього тепловідведення (параграфи 5.6 і 5.7), оскільки тепловідведення впливає, в першу чергу, на зовнішні прошарки. Якщо товщина фолії  $H$  набагато менша ширини фронту реакції  $L_f$ , то можна вважати, що перерозподіл тепла в поперечному до інтерфейсів прошарків напрямі відбувається миттєво, тому відводити тепло можна пропорційно від кожного прошарку. Якщо  $H \sim L_f$ , то потрібно чисельно або аналітично враховувати температурний профіль по вісі  $y$  (параграф 5.7).

Розглянемо півперіод бінарного прошарку як бінарну дифузійну пару чистих компонентів А і В з товщинами  $l_A = l_B = l$  у наближенні рівних атомних об'ємів і при стехіометрії фази  $A_1B_1$  (рис. 5.2). Нехай товщина фази, що формується на інтерфейсі між чистими компонентами,  $\Delta y$ . Тоді її частка від чистих компонентів становить  $\Delta y/2l$ . Якщо прошарок фази частково виріс вже в процесі виготовлення (напилення)  $\Delta y_{sput}$  або зберігання фолії (старіння)  $\Delta y_0 - \Delta y_{sput}$ , то фазоутворення можливе лише у частині прошарку, що не прореагувала, товщиною  $2l - \Delta y_0$  (рис. 5.3). Ця частка визначає ефективність фолії при СВС-реакції і названа коефіцієнтом ефективності фолії:

$$f = \frac{(2l - \Delta y_0)}{2l}. \quad (5.1)$$

Коефіцієнт  $f$  може набувати значень від нуля (фазоутворення пройшло по всій товщині прошарку) до одиниці для чистих прошарків компонентів. Максимальна температура фронту СВС  $T_f = T_{max}$  буде досягатися при  $f \cong 1$ .

### 5.1.2. Коефіцієнт дифузії й теплові ефекти при екзотермічній реакційній дифузії

Найважливішою умовою СВС є екзотермічна реакція в процесі дифузії. Щоб оцінити можливість самопідтримання реакції та характеристики її фронту, необхідно знати тепловиділення у кожній точці фронту. На відміну від підходу взаємної дифузії [1] вважатимемо, що тепло виділяється не в усьому об'ємі прошарку, а тільки на рухомих міжфазних межах у процесі росту ІМС при реакційній дифузії.

Розглянемо ріст проміжної  $\delta$ -фази між  $\alpha$ -фазою (твердий розчин на основі А) і  $\zeta$ -фазою (твердий розчин на основі В) – рис. 5.4.

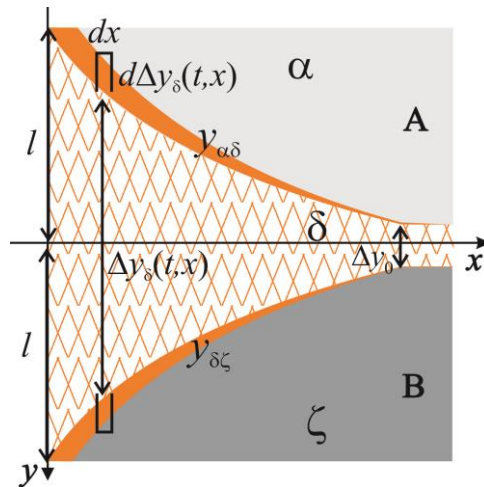


Рис. 5.4. Прошарок фази  $d\Delta y_\delta$ , що виріс за інтервал часу  $dt$  на міжфазних інтерфейсах  $y_{\alpha\delta}$ ,  $y_{\delta\zeta}$  чистих компонентів А, В і фази  $\delta$  кожного півперіоду мультишару фолії на малій ділянці  $dx$  фронту СВС-реакції.

Дифузійна проникність фази визначається Вагнерівським коефіцієнтом дифузії  $D_\delta^w$  як добутком середнього коефіцієнта взаємної дифузії у фазі й ширини інтервалу гомогенності фази  $D_\delta \Delta c_\delta$ . Формально це може призвести до протиріччя, якщо проміжна фаза має дуже різку залежність потенціалу Гіббса від концентрації. У цьому випадку її друга похідна у точці стехіометрії прямує до нескінченності, тобто до нескінченності прямує і коефіцієнт взаємної дифузії, який за Даркеном містить термодинамічний множник, пропорційний цій другій похідній. Для такої вузької фази область гомогенності перетворюється на нуль (стягується у точку стехіометрії). У результаті добуток нескінченності на нуль призводить до невизначеності. Якщо  $D_\delta \Delta c_\delta$  представити інтегралом по області гомогенності від коефіцієнта взаємної дифузії, то, використовуючи теорему про середнє, можна виразити інтеграл від другої похідної через різницю перших похідних, яка за правилом спільних дотичних виявляється пропорційною стимулу утворення фази. Тому дифузійну проникність можна виразити як добуток комбінації парціальних коефіцієнтів дифузії  $D_\delta^* = c_\delta D_\delta^*(A) + (1 - c_\delta) D_\delta^*(B)$  і термодинамічного стимулу перетворення  $\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)}(T)$  на  $k_B T$  [5]. Враховуючи закон Ареніуса для дифузії мічених атомів, температурозалежна дифузійна проникність фази матиме вигляд:



$$D_{\delta}^W(T(t,x)) = \underbrace{D_{0\delta}^* \exp\left(-\frac{Q_{\delta}}{k_B T(t,x)}\right)}_{D_{\delta}^*} \frac{\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T(t,x))}{k_B T(t,x)}, \quad (5.2)$$

$D_{0\delta}^*$ ,  $Q_{\delta}$  – передекспоненційний множник й енергія активації дифузійного процесу при утворенні  $\delta$ -фази.

У тонкому перерізі  $dx$ , перпендикулярному до напрямку поширення фронту, за малий час  $dt$  на двох міжфазних інтерфейсах відбудеться приріст фази на товщину  $d\Delta y_{\delta}(x)$  з об'ємом  $d\Delta y_{\delta}(x) \cdot dx \cdot W$  (рис. 5.4). Максимальне підвищення температури визначиться ентальпією утворення, яку ми вважаємо близькою до термодинамічної рушійної сили (зміни вільної енергії Гіббса на один атом)  $T_{\max} - T_0 = \Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)} / (c_p \rho \Omega)$ , де  $c_p$  – питома теплоємність,  $\rho$  – густина. Підкреслимо, що  $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}$  визначає термодинамічний стимул утворення фази з чистих компонентів і змінюється з температурою не надто сильно, оскільки має велике абсолютне значення [6], тоді як стимули утворення фази з інших фаз залежать від температури внаслідок їх абсолютної малості (від точки відліку чистих компонентів).

Таким чином, тепловиділення (теплопоглинання) у результаті збільшення прошарку фази на  $d\Delta y_{\delta}(x)$  можна визначити через термодинамічний стимул реакційної дифузії на один атом  $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}$ . Тепло, що виділилося при взаємодії  $d\Delta y_{\delta}(x) \cdot dx \cdot W / \Omega$  атомів витрачається на нагрів прошарку  $dx$  по всій товщині  $2l$ :  $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)} d\Delta y_{\delta}(x) \cdot dx \cdot W / \Omega / (2l \cdot dx \cdot W)$ . Тому швидкість зміни температури у перерізі  $dx$  за час реакції  $dt$  у наближенні Дюлонга-Пті  $c_p \rho \Omega = 3k_B$ :

$$q_{\delta}(x) = \frac{\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \frac{1}{2l} \frac{d\Delta y_{\delta}(x)}{dt}. \quad (5.3)$$

### 5.1.3. Розрахунок термодинамічних стимулів у багатофазній системі

Для розрахунку теплового виходу СВС-реакції при фазоутворенні використаємо стандартні термодинамічні співвідношення [5]. На рис. 5.5 зображені термодинамічні стимули утворення стабільних проміжних фаз із суміші чистих компонентів Al і

Ni для випадку, коли склад кожної фази є стехіометричним. Строго кажучи, слід було б привести криві залежностей від концентрації термодинамічних потенціалів Гіббса для кожної фази, проте ці криві досить вузькі (за винятком фази  $Ni_1Al_1$ ), тому для визначення стимулів перетворень достатньо інформації про мінімуми потенціалів кожної фази. З рис. 5.5 очевидно, що послідовний ріст фаз із збільшенням концентрації до 0.5 відбувається із виділенням тепла. Але низькотемпературне плавлення Al або інтенсивне зовнішнє тепловідведення можуть різко змінити положення системи на фазовій діаграмі і, відповідно, послідовність утворення фаз. Повної теоретичної імітації фазоутворення в неізотермічних умовах можна досягти лише заклавши у модель можливість динамічного перерахунку термодинамічних і дифузійних параметрів у кожен момент часу в кожній точці системи з урахуванням утворення усіх можливих фаз. Подібний підхід використаний для опису еволюції температурного і концентраційного профілів фронту СВС у мезоскопічній моделі (параграф 5.10).

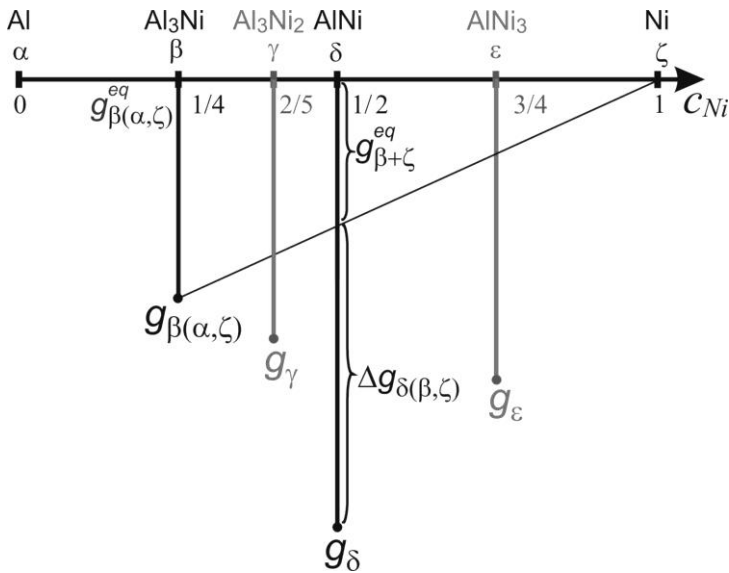


Рис. 5.5. Термодинамічні стимули утворення фаз у системі Al|Ni для проміжних фаз  $\beta$  і  $\delta$  [6].

Якщо  $c_i$  є концентрацією суміші, утвореної з фази  $j$  з концентрацією  $c_j$  і фази  $k$  з концентрацією  $c_k$ , то при утворенні суміші відношення  $(c_k - c_i)/(c_k - c_j)$  є часткою фази  $j$ , а  $(c_i - c_j)/(c_k - c_j)$  – часткою фази  $k$ . Термодинамічний стимул

утворення фази  $\Delta g_{i(j,k)}$  (вільна енергія Гіббса, що вивільняється в перерахунку на один атом при утворенні фази  $i$  з фаз  $j$  і  $k$ ) обчислюється як різниця між потенціалом Гіббса  $g_i$  (на атом)  $i$ -тої фази та потенціалом  $g_{i(j,k)}^{eq}$  суміші фаз-сусідів  $j$  і  $k$  відповідно до складу фази за правилом важеля:

$$\Delta g_{i(j,k)} = g_i - \frac{c_k - c_i}{c_k - c_j} g_j - \frac{c_i - c_j}{c_k - c_j} g_k. \quad (5.4)$$

Для визначеності розглядатимемо найімовірніше послідовне утворення фаз  $Al_3Ni_1$  ( $\beta$ -фаза,  $c_\beta^{Ni} = 0.25$ ) і  $Al_1Ni_1$  ( $\delta$ -фаза,  $c_\delta^{Ni} = 0.5$ ) у системі  $Al|Ni$  при початковому еквіатомному співвідношенні концентрацій. Наприклад, для термодинамічних стимулів утворення фаз з чистих компонентів  $g_\beta = 4.743 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом фази  $Al_3Ni_1$  і  $g_\delta = 9.765 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом фази  $Al_1Ni_1$  з [6] при послідовному утворенні  $\beta$ -фази з фаз  $\alpha$  і  $\zeta$ , а  $\delta$ -фази з  $\beta$  і  $\zeta$  перша фаза матиме той самий стимул (рис. 5.5), а стимул другої фази, що утворюється з лівої фази  $\beta$  у реакції із залишком компонента В за формулою (5.4):

$$g_\delta = \Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} + \frac{g_\beta (c_\zeta - c_\delta) + g_\zeta (c_\delta - c_\beta)}{c_\zeta - c_\beta} \Rightarrow \quad (5.5)$$

$$\Rightarrow 9.765 \times 10^{-20} = \Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} + 3.162 \cdot 10^{-20}$$

Отже,  $\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)} = 4.743 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом,  $\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} = -6.603 \times 10^{-20}$  Дж/атом.

У розрахунках використано:

$$g_\beta = -4.80 \times 10^{-20} \text{ Дж/атом для фази } Al_3Ni_1 \text{ [6],}$$

$$g_\delta = 7.37 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/атом для фази } Al_1Ni_1 \text{ з [1],}$$

для утворення фази  $Al_1Ni_1$  з чистого  $Ni$  і фази  $Al_3Ni_1$  –  $\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} = 4.17 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом.

## 5.2. Феноменологічний опис одностадійної реакції

(з ростом однієї проміжної фази) у стаціонарному режимі

Метою створення цієї моделі є прогнозування максимальної температури і швидкості поширення фронту при заданих характеристиках мультишаруватої фолії (концентрації компонентів, періоду прошарків та їх ефективності) або, навпаки, підбір параметрів фолії для отримання бажаних характеристик СВС-фронту.

## 5.2.1. Основні розрахункові співвідношення

Основні положення моделі:

- П5.1* Фронт поширення реакції плоский і рухається зі швидкістю  $V_f$  стаціонарно у просторі  $\partial T / \partial t = -V_f \partial T / \partial x$  (знак «мінус» – прояв зростання температурного профілю справа наліво при русі фронту реакції вправо).
- П5.2* Час проходження фронту у напрямі у набагато більший часу прогріву прошарку перпендикулярно до напрямку фронту  $L_f / V_f \gg l^2 / a^2$ .
- П5.3* Температурний градієнт вздовж напрямку дифузії не враховуємо (вважаємо, що виділене на інтерфейсі реакції тепло майже миттєво й однорідно розподіляється у межах півперіоду прошарку, перпендикулярно до фронту).
- П5.4* Дифузійні потоки у фронті враховано лише перпендикулярно до напрямку його поширення.
- П5.5* При проходженні фронту утворюється одна фаза.
- П5.6* Усі фазові межі по концентрації й по температурі відповідають рівноважній діаграмі стану.
- П5.7* Усі фази мають вузькі інтервали гомогенності  $c_{left} < c < c_{right}$  з близькими значеннями концентрацій  $\Delta c \equiv c_{right} - c_{left} \ll 1$  на межах  $x_{left}$ ,  $x_{right}$ . При цьому застосовне наближення постійності потоку [7], тобто густина потоків  $J_{left}$ ,  $J_{right}$  на лівій і правій межах практично рівні між собою й з густиною потоку усередині фази. Потік визначається інтегрально через усереднений по інтервалу гомогенності фази коефіцієнт дифузії  $\bar{D}$ :

$$J_{left} \sim J_{right} \sim J = -\frac{\frac{1}{\Omega} \int_{c_{left}}^{c_{right}} D(c) dc}{x_{right} - x_{left}} = -\frac{\frac{1}{\Omega} \bar{D} \Delta c}{x_{right} - x_{left}}. \quad (5.6)$$

- П5.8* Коефіцієнт дифузії  $D(c)$  пропорційний рівноважній концентрації вакансії  $c_V^{eq} = \exp\left(-\frac{h_V}{k_B T(t, x)}\right)$ , яка є рівноважною та встигає підлаштуватися під локальну температуру.
- П5.9* Відсутнє тепловідведення через зовнішні поверхні фолії і, відповідно, через поверхні окремого прошарку.

При стаціонарному режимі СВС кожна точка фронту  $x$  рухається з постійною швидкістю  $V_f$  і характеризується температурним профілем  $T(x)$ , шириною фази  $\Delta y(x)$  на кожному інтерфейсі чистих компонентів і фази, тепловиділенням на один атом за одиницю часу  $q_\delta(x)$ . Очевидно, що дифузійні характеристики залежать від температури. Температура визначається тепловиділенням, яке, у свою чергу, залежить від ефективності дифузійного процесу. Таким чином, маємо самоузгоджені профілі  $T(x)$ ,  $\Delta y(x)$  і  $q(x)$ , які можна отримати в результаті ітераційної процедури стабілізації профілів.

Для побудови самоузгодженої моделі, що вимагає чисельних розрахунків, знайдемо профіль ширини утвореної  $\delta$ -фази (рис. 5.4). Використовуючи П5.7, запишемо рівняння балансу речовини на рухомих міжфазних інтерфейсах  $y_{a\delta}$  (компонент А | проміжна фаза  $\delta$ ) і  $y_{\delta\zeta}$  (проміжна фаза  $\delta$  | компонент В):

$$\begin{cases} (c_\delta - 0) \cdot \frac{dy_{a\delta}}{dt} = - \frac{D_\delta \Delta c_\delta}{y_{\delta\zeta} - y_{a\delta}} \\ (1 - c_\delta) \cdot \frac{dy_{\delta\zeta}}{dt} = + \frac{D_\delta \Delta c_\delta}{y_{\delta\zeta} - y_{a\delta}} \end{cases}, \quad (5.7)$$

$c_\delta$ ,  $D_\delta$ ,  $\Delta c_\delta$  – середня концентрація, коефіцієнт дифузії, інтервал гомогенності  $\delta$ -фази.

Після заміни  $y_{\delta\zeta} - y_{a\delta} = \Delta y_\delta(t, x)$  і нескладних математичних перетворень:

$$\frac{d\Delta y_\delta^2(t, x)}{dt} = \frac{2}{c_\delta(1-c_\delta)} D_\delta^W. \quad (5.8)$$

При інтегруванні (5.8) необхідно врахувати, що прошарок  $\Delta y_\delta(t, x)$  містить прошарок  $\Delta y_0$ , в якому реакція вже пройшла до початку СВС і який має дифузійну проникність  $D_\delta^W(T_0)$ . Якщо час змикання прошарків нової  $\delta$ -фази  $t$ , то

$$\Delta y_\delta^2(t, x) - \Delta y_0^2 = \frac{2}{c_\delta(1-c_\delta)} \int_{-\infty}^t (D_\delta^W(T(t', x)) - D_\delta^W(T_0)) dt'. \quad (5.9)$$

У наближенні стаціонарності П5.1 перейдемо до нових змінних  $\xi = x - V_f t$ ,  $t' = (x - \xi)/V_f$ ,  $dt' = -d\xi/V_f$  так, щоб

$$\tilde{x} = x - V_f t, \begin{cases} \tilde{x} < 0 & \text{– за фронтом} \\ 0 < \tilde{x} & \text{– у фронті} \end{cases}. \quad (5.10)$$

Тоді при  $\tilde{x}=0$  прошарки продукту реакції зникаються з шириною фази  $\Delta y_\delta(t, 0) = 2l$ , а (5.9) матиме вид:

$$\Delta y_\delta^2(\tilde{x}) = \Delta y_0^2 + \frac{2}{c_\delta(1-c_\delta)} \cdot \frac{1}{V_f} \int_{\tilde{x}}^{+\infty} (D_\delta^W(T(\xi)) - D_\delta^W(T_0)) d\xi, \quad (5.11)$$

звідки швидкість поширення стаціонарного фронту:

$$V_f = \frac{1}{4l^2 - y_0^2} \cdot \frac{2}{c_\delta(1-c_\delta)} \int_0^{+\infty} (D_\delta^W(T(\xi)) - D_\delta^W(T_0)) d\xi. \quad (5.12)$$

У рівнянні теплопровідності, крім зміни температури за рахунок дивергенції потоку тепла, врахуємо зовнішнє джерело в результаті фазоутворення – локальну швидкість зміни температури  $q(t, x)$  за (5.3) і перейдемо до змінної  $\tilde{x}$ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a_\delta^2 \frac{\partial^2 T}{\partial \tilde{x}^2} = \begin{cases} 0, & \tilde{x} < 0, \quad \Delta y(\tilde{x}) = 2l - \text{за фронтом} \\ q_\delta(\tilde{x}), & 0 < \tilde{x}, \quad \Delta y_0 < \Delta y(\tilde{x}) < 2l - \text{у фронті} \end{cases} \quad (5.13)$$

Підставимо (5.3) у (5.13), заздалегідь замінивши  $dt = d\tilde{x}/V_f$  згідно з припущенням П5.1, й отримаємо рівняння перерозподілу тепла у фронті ( $0 < \tilde{x}$ ):

$$-V_f \frac{\partial T}{\partial \tilde{x}} - a_\delta^2 \frac{\partial^2 T}{\partial \tilde{x}^2} = \frac{\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)}(T(\tilde{x})) V_f}{3k_B} \frac{d\Delta y_\delta(\tilde{x})}{d\tilde{x}}. \quad (5.14)$$

Формальний розв'язок (5.13) призводить до інтегрального рівняння:

$$T(\tilde{x}) = \begin{cases} T_0 + \frac{1}{V_f} \int_0^{+\infty} q_{\delta(\alpha, \zeta)}(T(\xi)) d\xi, & \tilde{x} < 0 \\ T_0 + \frac{1}{V_f} \int_{\tilde{x}}^{+\infty} q_{\delta(\alpha, \zeta)}(T(\xi)) d\xi + \\ + \frac{1}{V_f} \int_0^{\tilde{x}} q_{\delta(\alpha, \zeta)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{V_f}{a_\delta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi, & 0 < \tilde{x} \end{cases}, \quad (5.15)$$

яке можна розв'язати через ітераційну самоузгоджену процедуру одночасного визначення швидкості (5.12) і профілю температури (5.15) з урахуванням зміни коефіцієнта дифузії  $D_\delta^W(T(\xi))$  відповідно до нових значень температури.

## 5.2.2. Аналіз профілів температури та швидкості СВС-фронту

Для кількісних оцінок запропонованих моделей з однією проміжною фазою було використано параметри з роботи [1]:  $c_\delta = 0.5$ ,

$D_{0\delta}^* = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q_\delta = 2.7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ,  $a_\delta^2 = 7.42 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $T_0 = 300 \text{ К}$ ;  
термодинамічний стимул для  $\delta$ -фази  $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)} = 7.37 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/атом}$ .  
Визначалася максимальна температура у фронті (у місці повного заростання фазою бінарного прошарку) та швидкість фронту за формулою (5.12) – точки на рис. 5.6.

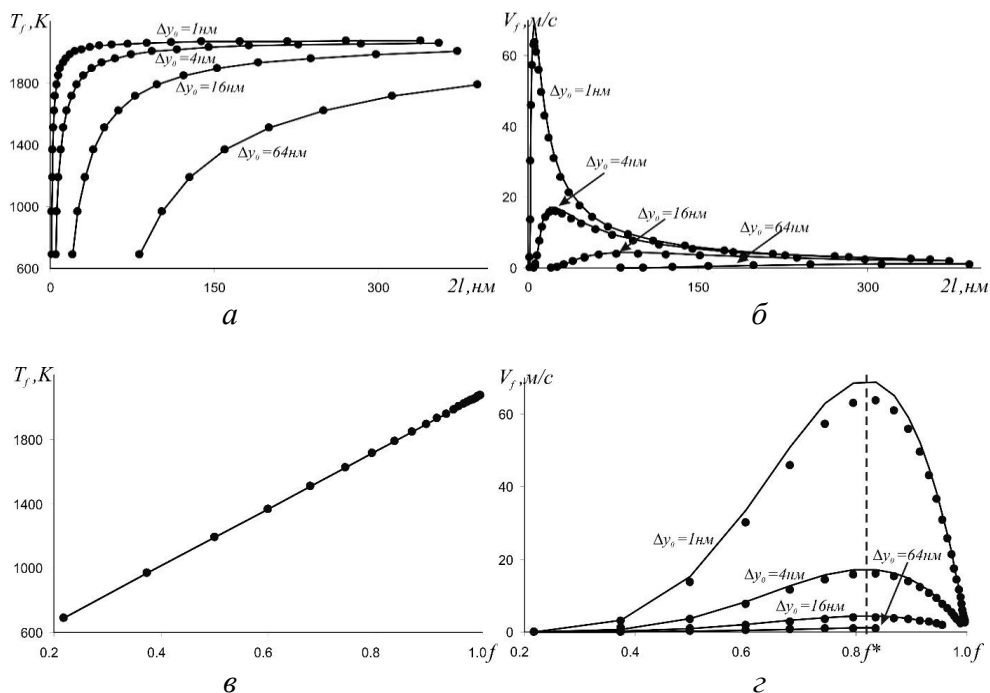


Рис. 5.6. Залежності  $T_f$  (а,в) і  $V_f$  (б,г) фронту від  $2l$  (а,б) і  $f$  (в,г) при різних значеннях товщини початкової фази  $\Delta y_0$  у результаті одностадійної реакції. Точки відповідають розрахункам за аналітичними оцінками (5.37) і (5.38).

Температура від коефіцієнта ефективності прошарку  $f$  є інваріантною лінійною залежністю з нахилом, визначеним стимулом  $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}$  (рис. 5.6 в):

$$T_f(f) = \frac{\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \cdot f + T_0. \quad (5.16)$$

Максимального значення температура фронту досягає при прямуванні  $\Delta y_0 \rightarrow 0$ .

Швидкість СВС-фронту немонотонно залежить від періоду мультишару з максимумом  $V_f^{max(f^*)}$ , положення якого інваріантне

відносно коефіцієнта ефективності (рис. 5.6 г). Враховуючи інваріантність температури фронту, можна зробити висновок, що у стаціонарному режимі швидкість однозначно визначається температурою фронту. Саме таке припущення використано Я. Б. Зельдовичем при виведенні достатнього критерію горіння. Немонотонний характер залежності швидкості від періоду мультишару  $V_f(4l)$  корелює не лише з аналітичними оцінками для твердофазного [1] і газозфазного [8] горіння, а й з експериментальними результатами [9, 10]. При малих періодах мультишарів навіть тонкі прошарки фази на момент ініціації СВС є суттєвими – вони знижують ефективний прогрів фолії. Якісно цю причину у [9] описують як «зростання питомої поверхні міжпрошаркових меж на одиницю об'єму». Кількісне пояснення на основі аналітичної оцінки швидкості проведемо в пункті 5.5.2.

Щодо кількісного порівняння з експериментами, то, як правило, в експериментах використовуються фолії з періодом прошарків  $200 \div 400$  нм і початковим прошарком фази не менше 10 нм – при таких параметрах швидкість фронту горіння різко падає. При дуже малих періодах спостерігається самозаймання фолій ще у процесі виготовлення, хоч у роботі [11] вдалося зафіксувати швидкості фронту  $2000 \div 6000$  м/с для фолії з періодом мультишару 20 нм. Іншою причиною розбіжності з експериментами можуть бути не зовсім адекватні модельні параметри (збільшення термодинамічного стимулу на 25 % веде до збільшення швидкості фронту більше, ніж у 17 разів) і наближення моделі (зокрема, врахування вакансійної підсистеми може змінити як ефективний коефіцієнт дифузії, так і швидкість фазоутворення).

### 5.3. Врахування впливу вакансійної підсистеми

Враховуючи особливості виготовлення фолії, мультишарувата структура може містити велику кількість екстравакансій. Вони утворюються при швидкому напиленні й не встигають відрелаксувати внаслідок невисоких температур виготовлення і зберігання фолій. Тому такі екстравакансії є нерівноважними навіть при температурі СВС-реакції та зумовлюють вакансійне пересичення, яке повинно прискорити дифузійний процес і збільшити швидкість фронту СВС. Більше того, початковий нерівноважний стан повинен призводити до більшого вивільнення енергії при реакції.

З іншого боку, при високих температурах СВС-фронту рівноважна концентрація зростає. Тому початкове вакансійне пересичення може виявитися рівноважним і, навіть, недостатнім при



підвищенні температури. Час для зародження і міграції додаткових вакансій може суттєво перевищувати час проходження СВС-фронту. Локальна швидкість СВС-реакції пропорційна коефіцієнту дифузії, який, в свою чергу, пропорційний локальній концентрації вакансій. Тому скінченна швидкість релаксації вакансій повинна сповільнити реакційну дифузію та призвести до зменшення тепловиділення й, отже, до повільнішого нагріву області фронту і зменшення швидкості поширення СВС.

Таким чином, маємо два конкуруючі ефекти, які описуються одними й тими ж рівняннями для врахування скінченої швидкості утворення й анігіляції вакансій. Модифікуємо попередню модель, щоб дослідити вплив на СВС ефективності джерел/стоків вакансії та початкового вакансійного пересичення.

### 5.3.1. Роль інерційності вакансійної підсистеми

Описуючи реакційну дифузію на міжфазних інтерфейсах, ми мали на увазі, що дифузія атомів визначається вакансійним механізмом, а коефіцієнт дифузії пропорційний рівноважній (а не фактичній) концентрації вакансій:

$$c_v^{eq}(T(t, x)) = \exp\left(-\frac{H_v^{form}}{k_B T(t, x)}\right) \quad (5.17)$$

(коефіцієнт дифузії підкоряється закону Ареніуса з енергією активації, рівною сумі ентальпії утворення вакансії  $H_v^{form}$  й ентальпії міграції вакансії  $H_v^{migr}$ ).

Щоб описати інерційність вакансійної підсистеми, введемо скінченний час релаксації вакансій  $\tau_v$ . Дійсно, час підвищення температури від кімнатної до одної-двох тисяч градусів у фронті СВС, зазвичай, менший мікросекунди ( $L_f/V_f$ ). Упродовж цього часу потрібно утворити додаткові вакансії, щоб забезпечити квазірівновагу при новій температурі з концентрацією вакансій  $c_v^{eq}(T(t, x))$ . Якщо часу для цього не вистачає, то виникає порушення квазірівноваги, яке потрібно врахувати у  $D(\tilde{x})$  як поправочний множник до  $D_\delta^w(T(\tilde{x}))$ :

$$D(\tilde{x}) = \frac{c_v(\tilde{x})}{c_v^{eq}(T(\tilde{x}))} \cdot D_\delta^w(T(\tilde{x})). \quad (5.18)$$

Таким чином, фактична локальна концентрація вакансій  $c_v(t, x)$  визначається релаксаційним рівнянням:

$$\frac{\partial c_v(t, x)}{\partial t} = -\frac{c_v - c_v^{eq}}{\tau_v} = -\frac{D_{v0} \exp\left(\frac{-H_v^{migr}}{k_B T(t, x)}\right)}{L_v^2} (c_v(t, x) - c_v^{eq}(T(t, x))). \quad (5.19)$$

Тут середню довжину вільного пробігу вакансій  $L_v$  вважаємо константою.

Для стаціонарного руху СВС-фронтів ( $\partial/\partial t = -V_f \partial/\partial \tilde{x}$ ) рівняння (5.19) матиме вид:

$$\frac{dc_v(\tilde{x})}{d\tilde{x}} = +\frac{D_{v0} \exp\left(-\frac{H_v^{migr}}{k_B T(\tilde{x})}\right)}{V_f L_v^2} (c_v(\tilde{x}) - c_v^{eq}(T(\tilde{x}))),$$

$$c_v(\tilde{x} \rightarrow \infty) = c_v^{preexisting} = c_v(T_0). \quad (5.20)$$

Отже, з метою урахування інерційності народження вакансій для підтримання рівноважної концентрації  $c_v^{eq}(T(t, x))$  на кожному ітераційному кроці необхідно розв'язок (5.20) підставляти у вираз (5.18) і використовувати замість  $D_\delta^w(T(\xi))$  у формулі (5.12) моделі параграфу 5.2.

Для аналізу впливу скінченної швидкості релаксації вакансій на швидкість фронту  $V_f$  проведено обчислення при різних довжинах вільного пробігу вакансій  $L_v$ . Оскільки релаксацийний процес є дифузійним, то квадрат довжини вільного пробігу  $L_v^2$  пропорційний часу релаксації вакансій  $\tau_v$ , тому збільшення  $L_v$  веде до збільшення  $\tau_v$  і посилення інерційності вакансійної підсистеми. Пояснення через  $L_v$ : збільшення відстані між джерелами/стоками вакансій, тобто зменшення їх густини, ускладнює насичення системи вакансіями і, відповідно, досягнення їх рівноважної концентрації. Зменшення концентрації вакансій веде до зменшення дифузійної мобільності атомів. Чисельні розрахунки підтвердили зменшення швидкості фронту СВС при збільшенні довжини вільного пробігу вакансій  $L_v$  – зміна залежності  $V_f(2l)$  при збільшенні  $L_v$  подібна до зміни при збільшенні початкового періоду прошарку фази (рис. 5.6 б,г). Більше того, для значень  $L_v$ , більших половини мікрона, залежність швидкості фронту  $V_f$  від  $L_v$  добре апроксимується гіперболічною залежністю:

$$V(L_v, 4l) \approx \frac{k(4l)}{\sqrt{L_v}}. \quad (5.21)$$

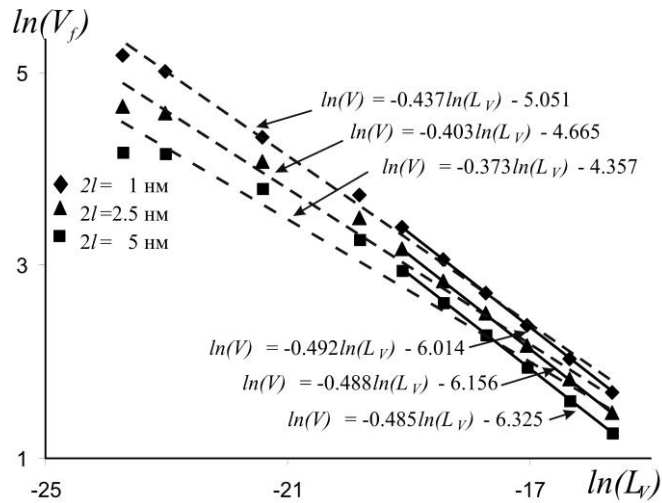


Рис. 5.7. Залежність швидкості фронту  $V_f$  від довжини вільного пробігу вакансій  $L_v$  для значень  $2l$ .

$$\Delta y_0 = 0.1 \text{ нм}, c_v^{\text{noneq}} = 0.$$

При малих значеннях  $L_v$  закон (5.21) порушується, оскільки швидкість фронту є скінченною навіть при ідеальній роботі джерел/стоків вакансій з нульовим часом їх релаксації. Щоб проілюструвати цю особливість з фізичної точки зору, на рис. 5.7 ми приводимо залежність швидкості фронту від довжини вільного пробігу вакансій  $V_f(L_v)$  у логарифмічній шкалі: для великих значень  $L_v$  маємо закон зміни зі степенем 0.5 (апроксимація суцільною прямою на рис. 5.7), для малих  $L_v$  показник суттєво зменшується (апроксимація точковою прямою на рис. 5.7). Причому при дуже малих  $L_v$  лінійна степенева апроксимація стає некоректною, а при  $L_v \rightarrow 0$  очевидне виродження кутового коефіцієнта  $k$  в нуль. В останньому випадку вакансійні джерела/стоки перестають впливати на ефективність дифузійного процесу і на швидкість фронту  $V_f$ . Поява стоків веде до зміни закону  $V_f(L_v)$  і його прямування в асимптотиці до гіперболічного: збільшення  $L_v$  при незмінному  $D_v$  вимагає більшого часу  $\tau_v$ , який зменшує швидкість масоперенесення, тобто зменшує  $V_f$ .

Проаналізуємо взаємозв'язок між швидкістю фронту  $V_f$  і середньою довжиною вільного пробігу  $L_v$  аналітично. Відхилення актуальної середньої концентрації вакансій від рівноважної

концентрації визначається кількістю згенерованих вакансій  $\Delta c_V \sim \bar{c}_V - c_V(T_0) \sim t^{reaction} (c_V^{eq} - \bar{c}_V) / \tau_V$  (відношення  $(c_V^{eq} - \bar{c}_V) / \tau_V$  можна вважати швидкістю генерації вакансій). Якщо  $L_V$  велике (густина джерел мала), то  $c_V$  не встигає підлаштуватися під  $c_V^{eq}$ , тому  $c_V^{eq} \gg c_V$ . Отже,  $\Delta c_V \sim t^{reaction} c_V^{eq} / \tau_V$ . Час реакції можна оцінити як час заростання фазою бінарного прошарку  $t^{reaction} \sim (2l)^2 / D^W \sim (2l)^2 / (\bar{c}_V D_V)$ . Тоді  $\Delta c_V \sim c_V^{eq} / \tau_V \cdot (2l)^2 / (\bar{c}_V D_V)$ . Враховуючи  $L_V \sim D_V \tau_V$ , маємо  $\Delta c_V \sim c_V^{eq} (2l)^2 / (L_V^2 \bar{c}_V)$ . Якщо початкова концентрація вакансій мала, то її зміну  $\Delta c_V$  можна вважати рівною середній концентрації  $\bar{c}_V$ . Таким чином,  $\bar{c}_V^{-2} \sim c_V^{eq} (2l)^2 / L_V^2$ , а отже,  $\bar{c}_V \sim 1/L_V$ . Оскільки  $\bar{D}^W \sim \bar{c}_V D_V$ , а  $V \sim \sqrt{a^2 \bar{D}^W} / 2l$ , то  $V \sim \sqrt{\bar{D}^W} \sim \sqrt{\bar{c}_V} \sim 1/\sqrt{L_V}$ .

Збільшення періоду мультишару  $4l$  веде до більшого відхилення від параболічного закону, а функціональний коефіцієнт  $k(4l)$  у (5.21) зменшується за законом, подібним до зміни швидкості від періоду мультишару  $V_f(4l)$ .

### 5.3.2. Роль вакансійного пересичення у мультишаруватих фоліях

Ступінь нерівноважності структури фолії внаслідок значного вакансійного пересичення визначається умовами виготовлення (швидкістю наплення, температурою підкладки) і зберігання фолії до початку СВС-реакції. Будемо вважати, що перед ініціацією СВС фолія містить певну концентрацію ізольованих («вморожених» у ґратку) вакансій  $c_V^{noneq}$ , яка перевищує рівноважну концентрацію  $c_V^{eq}(T)$  при даній температурі  $T$  – це змінить початкові умови для диференціального рівняння (5.20):

$$c_V(\tilde{x} \rightarrow \infty) = c_V^{preexisting} = c_V(T^{room}) + c_V^{noneq} \quad (5.22)$$

що дозволить автоматично врахувати початкове вакансійне пересичення у загальній моделі для отримання температурних профілів і швидкості фронту СВС.

У Таблиці 5.1 продемонстровано вплив початкового вакансійного пересичення на швидкість фронту СВС: нерівноважна концентрація, спричинена зовнішніми чинниками,  $c_V^{noneq}$  порівнюється

із конкуруючою інерційністю вакансійної підсистеми у залежності від довжини вільного пробігу вакансій  $L_V$ . Для коректного порівняння з самоузгодженою феноменологічною моделлю без урахування нерівноважних вакансій дотримано умови  $H_V^{form} + H_V^{migr} = Q_\delta$ .

Таблиця 5.1.  
Швидкість фронту  $V_f$  (у м/с) при  $\Delta y_0 = 1$  нм,  $2l = 5$  нм  
( $V_f(L_V = 0, c_V^{noneq} = 0) = 63.15$  м/с)

$c_V^{noneq}$ $L_V$ , нм	0	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$
$10^{-9}$	59.54	60.58	61.09	<b>65.17</b>
$5 \cdot 10^{-9}$	43.26	43.74	44.93	54.73
$10^{-8}$	32.86	32.92	34.74	50.58
$10^{-7}$	11.48	11.56	16.82	49.82
$10^{-6}$	3.70	3.86	15.77	49.81

Чим більше  $L_V$  (відповідно більший час релаксації  $\tau_V$ ), тим сильніший прояв початкового вакансійного пересичення. Якщо  $L_V$  прямує до нуля, початковим пересиченням можна нехтувати, оскільки вакансійна підсистема відразу встигає підлаштуватися під зміну температури, забезпечуючи квазірівновагу по вакансіях. Вплив початкового відхилення від рівноваги для випадку порошкових сумішей було проаналізовано у [12].

Звичайно, скінченна швидкість релаксації вакансій не єдина причина сповільнення реакційної дифузії. Важливими факторами є бар'єри зародкоутворення фази, перебудова кристалічної структури. Однак, у випадку ізотермічної реакційної дифузії, принаймні при високих температурах швидкість дифузії є контролюючим параметром реакції.

#### 5.4. Феноменологічний опис двостадійної реакції (з послідовним ростом двох проміжних фаз) у стаціонарному режимі

Окрім температурного профілю і швидкості поширення СВС-фронту, задалегідь невідомою може бути фазова структура фронту реакції [2,13]. Наприклад, якщо товщини прошарків Ni та Al підібрані відповідно до стехіометрії  $\delta$ -фази  $Al_1Ni_1$ , то кінцевий продукт реакції може бути отриманий кількома шляхами. Відразу може рости фаза кінцевого складу аж до повного одночасного вичерпання початкових

чистих компонентів – такий сценарій зафіксовано *in situ* [2] й описано як одностадійну реакцію (параграф 5.2). Другий шлях: спочатку аж до повного вичерпання алюмінію росте низькотемпературна  $\beta$ -фаза ( $\text{Al}_3\text{Ni}_1$ ), після чого стає «кормом» для наступної фази  $\text{Al}_1\text{Ni}_1$ , яка утворюється з  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$  та залишків нікелю аж до повного вичерпання обох. Третій шлях: формуванню  $\beta$ -фази може передувати короткочасне утворення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  [14] або ж після росту  $\beta$ -фази згідно з діаграмою стану тимчасово можуть виникати фази  $\text{Al}_4\text{Ni}_3$  чи  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ . Таке «зростання по черзі» («sequential growth» або «one by one growth») давно відоме для ізотермічних реакцій у тонких плівках, зокрема, при утворенні силіцидів у пристроях мікроелектроніки [15]. У випадку СВС це означає існування двох або більше областей у рухомому фронті реакції. Очевидно, що в кожному з можливих сценаріїв реалізуються різні термодинамічні стимули, а, відповідно, досягається різний розігрів на різних етапах з формуванням різних температурних профілів і досягненням різних швидкостей фазоутворення й, зрештою, швидкостей СВС-фронтів. Тому управляти реакцією (для отримання одно-, дво-, багатостадійної реакції СВС) можна не лише підбором співвідношення товщин компонентів, а й зміною конкурентоспроможності фаз через зміну температури ініціалізації СВС, дисперсності, дефектності фолій, використанням добавок, що сегрегують або змінюють швидкість нуклеації фаз тощо.

Метою створення моделі, представленої у цьому параграфі, є прогнозування максимальної температури  $T_f$  і швидкості  $V_f$  фронту двостадійної СВС-реакції та порівняння їх з відповідними характеристиками одностадійної.

### 5.4.1. Модель

Основні положення моделі:

*П5.1 – П5.9* (пункт 5.2.1).

*П5.10* При проходженні фронту послідовно утворюються дві фази.

При еквіатомному співвідношенні концентрацій спочатку росте перша проміжна фаза  $\beta$  від початкової товщини  $\Delta y_0$  до максимальної  $\Delta y_\beta^{\max}$  (наприклад,  $\Delta y_\beta^{\max} = 4l/3$  для  $c_\beta^{\text{Ni}} = 0.25$  при середній концентрації 0.5), а потім друга фаза  $\delta$  до максимальної товщини, коли заростає увесь прошарок ( $\Delta y_\delta^{\max} = 4l$  для  $c_\delta^{\text{Ni}} = 0.5$ ) – рис. 5.8. Якщо середня концентрація відрізняється від стехіометрії другої фази, то у кінцевому продукті залишиться частково перша фаза.

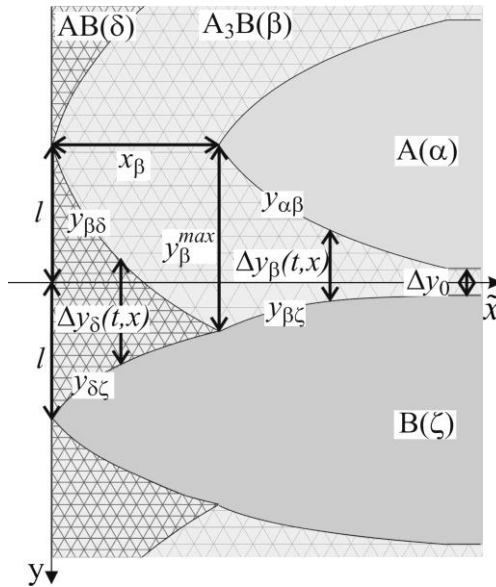


Рис. 5.8. Геометрія моделі двостадійного СВС-фронту: першою росте  $\beta$ -фаза з початкової  $\Delta y_0$  до максимальної  $\Delta y_{\beta}^{\max}$  товщини, а потім друга проміжна фаза  $\delta$  з нульової товщини до максимальної  $2l$ .

Аналогічно до моделі одностадійної реакції, необхідно розв'язати рівняння теплопровідності (5.13). Для цього необхідні швидкість  $V_f$  і профіль тепловиділення  $q(t, dx)$  з різними параметрами для кожної стадії. Запишемо рівняння балансу речовини для рухомих міжфазних меж  $y_{\alpha\beta}$ ,  $y_{\beta\zeta}$ ,  $y_{\beta\delta}$ ,  $y_{\delta\zeta}$ , використовуючи наближення квазістаціонарності П5.7. При цьому кожне рівняння балансу на рухомій міжфазній межі має просту структуру – добуток перепаду концентрацій по обидва боки межі на швидкість руху межі дорівнює стрибку дифузійних потоків. Розчинність  $N_i$  в  $A_1$  й  $A_1$  у  $N_i$  та відповідними потоками розчинення (порівняно з потоками через зростаючі фазові прошарки) нехтуємо. Крім того, коли  $\beta$ -фаза вичерпує один з компонентів і стає крайньою, концентрація усередині неї швидко вирівнюється, що дає нульовий потік. Тому різниця потоків у всіх рівняннях балансу зводиться до одного потоку через прошарок зростаючої фази:

$$\begin{aligned} (c_{\beta} - 0) \frac{dy_{\alpha\beta}}{dt} &= - \frac{D_{\beta} \Delta c_{\beta}}{y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta}}, \quad (1 - c_{\beta}) \frac{dy_{\beta\zeta}}{dt} = + \frac{D_{\beta} \Delta c_{\beta}}{y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta}}, \\ (c_{\delta} - c_{\beta}) \frac{dy_{\beta\delta}}{dt} &= - \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}}, \quad (1 - c_{\delta}) \frac{dy_{\delta\zeta}}{dt} = + \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}}, \end{aligned}$$

де  $\Delta c_\beta$  і  $\Delta c_\delta$  – концентраційні інтервали гомогенності  $\beta$ -фази і  $\delta$ -фази.

Кожна пара рівнянь дає швидкість зміни товщини  $\beta$ -фази і  $\delta$ -фази:

$$\frac{d\Delta y_\beta(t, x)}{dt} = \frac{1}{c_\beta(1-c_\beta)} \frac{D_\beta^W}{\Delta y_\beta(t, x)}, \quad (5.23\beta)$$

$$\frac{d\Delta y_\delta(t, x)}{dt} = \frac{1-c_\beta}{(c_\delta-c_\beta)(1-c_\delta)} \frac{D_\delta^W}{\Delta y_\delta(t, x)}, \quad (5.23\delta)$$

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

Слід зазначити, що, як і при будь-якому фазовому перетворенні першого роду, ріст фази починається не з нуля, а з деякої мінімальної критичної товщини близько нанометра, яку потрібно обрати у моделі ( $\sim 1$  нм), що зараз дозволяє уникнути і математичних некоректностей у формулах (5.23).

Перехід до змінної  $\tilde{x} = x - V_f t$  розбиває фронт на такі області:

$$\begin{aligned} \tilde{x} < 0 & \text{ за фронтом} \\ \tilde{x} = 0 & \text{ при } \Delta y_\delta(t, 0) = 2l, \\ 0 < \tilde{x} < x_\beta & \text{ – ріст фази } \delta, \\ \tilde{x} = x_\beta & \text{ при } \Delta y_\beta(t, x_\beta) = \Delta y_\beta^{\max}, \\ x_\beta < \tilde{x} & \text{ – ріст фази } \beta, \end{aligned} \quad (5.24)$$

де  $x_\beta$  відповідає точці профілю, коли вичерпується чистий компонент А (зникнення фази  $\alpha$  і припинення росту фази  $\beta$ , рис. 5.8).

Рівняння (5.23) з урахуванням прошарку першої фази  $\Delta y_0$ , що утворився до початку СВС, і коефіцієнтом дифузії  $D_0^W$  при початковій (до реакції) температурі  $T_0$  матимуть розв'язок:

$$\Delta y_\beta^2(\tilde{x}) = \Delta y_0^2 + \frac{2}{c_\beta(1-c_\beta)} \frac{1}{V_f} \int_{\tilde{x}}^{+\infty} (D_\beta^W(T(\xi)) - D_\beta^W(T_0)) d\xi, \quad x_\beta < \tilde{x}, \quad (5.25\beta)$$

$$\Delta y_\delta^2(\tilde{x}) = \frac{2(1-c_\beta)}{(c_\delta-c_\beta)(1-c_\delta)} \frac{1}{V_f} \int_{\tilde{x}}^{x_\beta} D_\delta^W(T(\xi)) d\xi, \quad 0 < \tilde{x} < x_\beta. \quad (5.25\delta)$$

При стаціонарному поширенні фронту швидкість фронту в обох рівняннях на момент заростання прошарку фази повинна співпадати:



$$V_f = \frac{1}{(\Delta y_\beta^{\max})^2 - \Delta y_0^2} \frac{2}{c_\beta(1-c_\beta)} \int_{x_\beta}^{+\infty} (D_\beta^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi, \quad (5.26\beta)$$

$$V_f = \frac{1}{(2l)^2} \frac{2(1-c_\beta)}{(c_\delta - c_\beta)(1-c_\delta)} \int_0^{x_\beta} D_\delta^W(T(\xi)) d\xi. \quad (5.26\delta)$$

Прирівнюючи праві частини (5.26 $\beta$ ) і (5.26 $\delta$ ), за допомогою ітераційної процедури можна знайти  $x_\beta$ . Далі, використовуючи (5.26), знайдемо профіль ширини кожної фази як функції від часу і координати:

$$\Delta y_\beta(\tilde{x}) = \sqrt{\Delta y_0^2 + \left( (\Delta y_\beta^{\max})^2 - \Delta y_0^2 \right) \frac{\int_{+\infty}^{\tilde{x}} (D_\beta^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi}{\int_{x_\beta}^{+\infty} (D_\beta^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi}}, \quad x_\beta < \tilde{x}, \quad (5.27\beta)$$

$$\Delta y_\delta(\tilde{x}) = \sqrt{(2l)^2 \frac{\int_{x_\beta}^{\tilde{x}} D_\delta^W(T(\xi)) d\xi}{\int_0^{x_\beta} D_\delta^W(T(\xi)) d\xi}}, \quad 0 < \tilde{x} < x_\beta. \quad (5.27\delta)$$

За формулою (5.2) визначимо швидкість зміни температури у перерізі  $dx$ :

$$q_{\beta(\alpha,\zeta)}(x) = \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \frac{1}{2l} \frac{d\Delta y_\beta(x)}{dt}, \quad x_\beta < \tilde{x}, \quad (5.28\beta)$$

$$q_{\delta(\beta,\zeta)}(x) = \frac{\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} \frac{1}{2l} \frac{d\Delta y_\delta(x)}{dt}, \quad 0 < \tilde{x} < x_\beta. \quad (5.28\delta)$$

Після переходу від змінної по часу до змінної по координаті  $\tilde{x} = x - V_f t$  приріст фази на  $d\Delta y_\delta(x) = \Delta y_\delta(x, t + dt) - \Delta y_\delta(x, t)$  за крок по часу  $dt$  у даному місці стаціонарного просторового профілю відповідає тій самій зміні ширини фази між двома сусідніми точками простору  $d\Delta y_\delta(x) = \Delta y_\delta(x + dx, t) - \Delta y_\delta(x, t)$ . Тому в ітераційній процедурі при розрахунку зміни температури за (5.28) використовувався приріст товщини фаз між точками просторової сітки. Це дало можливість отримати збіжну чисельну схему. Зазначимо, що отримати розв'язок при диференціюванні по часу в умовах стаціонарності (умови спільної швидкості для обох стадій) не вдалося – причини проаналізовано у параграфі 5.5.

Рівняння теплопровідності для окремих областей, визначених інтервалами (5.24), розв'язано стандартними чисельними методами з урахуванням умови неперервного зшивання у точці  $x_\beta$ , а також обрізанням нескінченності у верхній межі інтегралів із запасом не менше 25 % ширини фронту, визначеної при виході температури на значення  $T_0 + 1K$  ( $T_0$  – температура середовища):

$$T(\tilde{x}) = \begin{cases} T_0 + \frac{1}{V_f} \int_0^\infty q_{\delta(\alpha, \zeta)}(T(\xi)) d\xi, & \tilde{x} \leq 0 \\ T_0 + \frac{1}{V_f} \int_0^{\tilde{x}} q_{\delta(\beta, \zeta)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{V}{a_\delta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi + \frac{1}{V_f} \int_{\tilde{x}}^{x_\beta} q_{\delta(\beta, \zeta)}(T(\xi)) d\xi + \\ + \frac{1}{V_f} \int_{x_\beta}^\infty q_{\beta(\alpha, \zeta)}(T(\xi)) d\xi, & 0 < \tilde{x} < x_\beta \\ T_0 + \frac{1}{V_f} \int_0^{x_\beta} q_{\delta(\beta, \zeta)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{V}{a_\delta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi + \frac{1}{V_f} \int_{\tilde{x}}^\infty q_{\beta(\alpha, \zeta)}(T(\xi)) d\xi \\ + \frac{1}{V_f} \int_{x_\beta}^{\tilde{x}} q_{\beta(\alpha, \zeta)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{V}{a_\beta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi, & x_\beta < \tilde{x} \end{cases} \quad (5.29)$$

#### 5.4.2. Аналіз швидкості та температури

Щоб оцінити відмінності при одностадійній і двостадійній реакціях СВС, порівняємо характеристики фронту для однієї й тієї ж фолії з параметрами:  $D_{0\beta}^* = D_{0\delta}^* = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q_\beta = 2.025 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ,  $Q_\delta = 2.7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$  та  $g_\delta = 7.37 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/атом}$ ,  $g_\beta = 4.8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/атом}$ ,  $\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)} = 4.8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/атом}$  (пункт 5.1.3).

У ході ітераційної процедури спостерігалася якісна зміна температурного профілю і профілю нових фаз – помітний при перших ітераціях перегин у точці зшивання фаз поступово згладжувався в результаті перерозподілу тепла між низько- і високотемпературною фазами. Після виходу швидкості на асимптотичне значення й досягнення необхідної точності ( $10^{-5} \text{ м/с}$ ) ітераційна схема зупинялася. На рис. 5.9 приведено характерні профілі температури і ширини фаз. Чим більший коефіцієнт ефективності фолії  $f$ , тим менші розбіжності ширини обох профілів – чим ефективніший розігрів, тим швидше починає рости фаза і менша кількість теплоти встигає випередити

фазовий фронт. Відмінність (при  $f \rightarrow 1$ ) ширини температурного і фазового профілів для низькотемпературної одностадійної реакції (для початку реакції потрібне незначне підняття температури) складає менше 10 %, тоді як для високотемпературної фази з меншим коефіцієнтом дифузії – до 25 %.

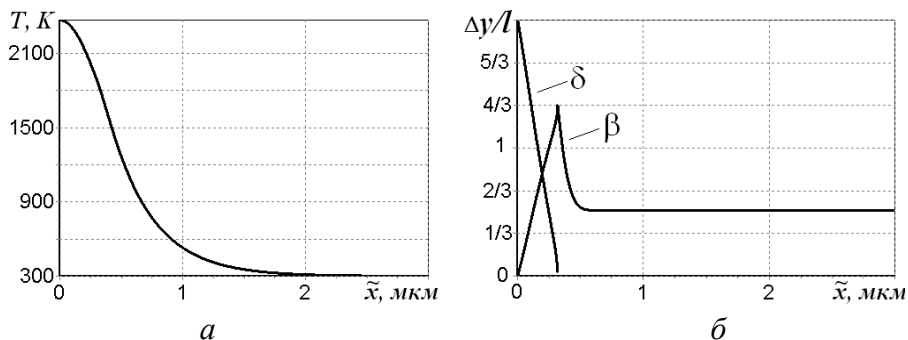


Рис. 5.9. Профілі (а) температури  $T(x)$  і (б) товщини фаз  $\Delta y_\beta(\tilde{x})$  і  $\Delta y_\delta(\tilde{x})$ .

Чим нижче ефективність фолії, тим істотніша відмінність температури фронту двостадійної (рис. 5.10) реакції СВС від одностадійної (рис. 5.6): якщо початковий прошарок до підпалу  $\Delta y_0$  є фазою  $\beta$ , то у неї є ще запас реактивності (і тепловиділення) при перетворенні у фазу  $\delta$ .

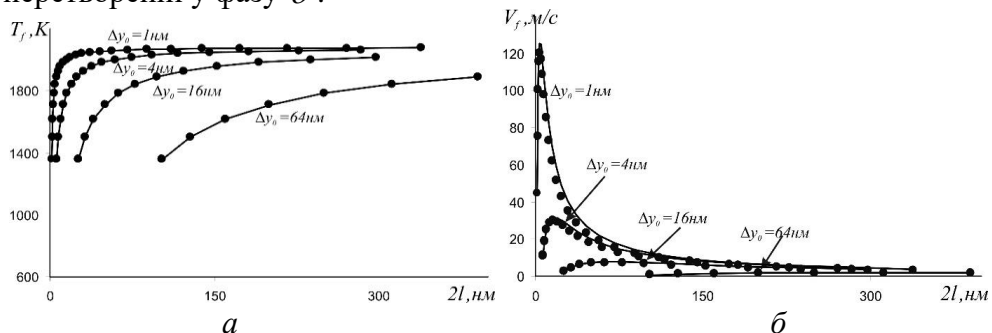


Рис. 5.10. Залежності  $T_f$  (а) і  $V_f$  (б) фронту від  $4l$  при різних значеннях товщини початкової фази  $\Delta y_0$  в результаті двостадійної реакції.

Точки відповідають розрахункам за аналітичними оцінками (5.42) і (5.43 δ).

Коефіцієнти лінійної апроксимації  $T_f(f)$  (рис. 5.11) свідчать, що температура фронту двостадійної реакції визначається

характеристиками одностадійних реакцій. Максимальне підвищення температури при утворенні  $\beta$ -фази можливе лише при стехіометрії, коли  $\Delta y_{\beta}^{\max} = 2l$ . Якщо максимальна товщина  $\beta$ -фази  $\Delta y_{\beta}^{\max} \neq 2l$ , то зниження температури у результаті реакції порівняно зі стехіометричним складом рівне  $\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}/3k_B \cdot (2l - \Delta y_{\beta}^{\max})/2l$ . Тому температура фронту одностадійної реакції з ефективністю  $(\Delta y_{\beta}^{\max} - \Delta y_0)/2l$  на  $\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}/3k_B \cdot (2l - \Delta y_{\beta}^{\max})/2l$  менша від максимально можливої температури:

$$T_f^{\beta}(f) = T_f^{\beta \max} - \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \cdot \frac{2l - \Delta y_{\beta}^{\max}}{2l} = T_0 + \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \cdot \frac{2l - \Delta y_0}{2l} - \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \cdot \frac{2l - \Delta y_{\beta}^{\max}}{2l} = T_0 + \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \cdot \frac{\Delta y_{\beta}^{\max} - \Delta y_0}{2l} \quad (5.30)$$

При максимальній товщині  $\beta$ -фази  $\Delta y_{\beta}^{\max} = 4l/3$ :

$$T_f^{\beta}(f) = T_0 + \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \left( f - \frac{1}{3} \right) = T_0 - \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \cdot \frac{2l - \Delta y_{\beta}^{\max}}{2l} + \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \cdot \frac{2l - \Delta y_0}{2l} \quad (5.31)$$

Для одностадійної реакції з утворенням  $\delta$ -фази товщиною  $2l$ :

$$T_f^{\delta}(f) = T_0 + \frac{\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \cdot \frac{2l - \Delta y_0}{2l} = T_0 + \frac{\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} f \quad (5.31)$$

Температуру фронту двостадійної реакції можна розглядати як поетапне підвищення температури до  $T_f^{\beta}$  при зростанні  $\beta$ -фази згідно з (5.30), а потім з (5.31) від нової «початкової» температури  $T_f^{\beta}$  з урахуванням стимулу утворення  $\delta$ -фази з фази  $\beta$  і чистого компонента В при  $f = 1$ :

$$T_f^{\beta+\delta}(f) = T_f^{\beta} + \frac{\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} = T_0 + \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} \left( f - \frac{1}{3} \right) + \frac{\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} = T_0 + \left( -\frac{1}{3} \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} + \frac{\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} \right) + \frac{\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} f \quad (5.32)$$

Таким чином, градієнт зміни температури фронту двостадійної реакції від коефіцієнта ефективності фолії визначається тепловим ефектом (термодинамічним стимулом) утворення першої фази. Тепловий ефект другої фази визначає абсолютне підвищення температури у порівнянні з ростом лише першої фази. Результуюча

температура буде мати поправку, спричинену ростом першої фази лише до  $\Delta y_{\beta}^{\max}$ . З цієї причини й екстраполяцію  $T_f^{\beta+\delta}(f)$  можна виконувати тільки при  $f > (2l - \Delta y_{\beta}^{\max})/2l$  (для  $\Delta y_{\beta}^{\max} = 4l/3$  маємо  $f > 1/3$ , рис. 5.11).

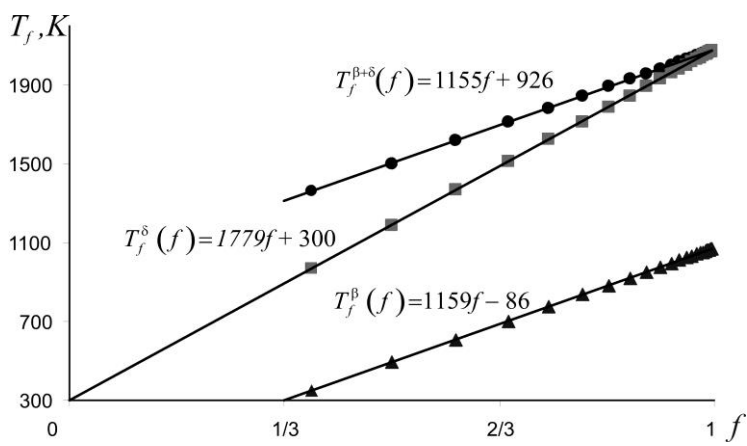


Рис. 5.11. Лінійна апроксимація температури фронту при одностадійному  $T_f^{\beta}(f)$ ,  $T_f^{\delta}(f)$  і двостадійному  $T_f^{\beta+\delta}(f)$  фазоутворенні.

Очевидно, використовуючи аналіз двостадійного процесу, по індукції можна описати багатадійну реакцію з утворення послідовно кількох фаз.

Щодо порядку фазоутворення і нанорозмірних особливостей дифузійної пари варто привести два коментарі.

1. Оскільки СВС-процес неізотермічний, то можливе плавлення деяких фаз. Зокрема, у системі Al|Ni алюміній має низьку температуру плавлення порівняно з температурою СВС-фронту. Очевидно, це вимагає розгляду ендотермічної стадії плавлення алюмінію й урахування її впливу на термодинамічні стимули та коефіцієнти дифузії інших фаз, а також особливості теплообміну між стадіями фронту. Загалом запропонована модель повинна працювати коректно, якщо нехтувати особливостями дифузійного процесу в рідині.

Дослідження початкових стадій у системі Al|Ni методами молекулярної динаміки [16] показали, що першою фазою може бути аморфний розчин Ni в Al. Ця фаза насправді може виявитися не аморфною, а рідкою. Тобто можливе контактне плавлення при температурах на 200 градусів нижчих температури плавлення Al. Крім того, температура ініціації СВС може бути вищою температури

плавлення Al. В обох випадках слід чекати дуже швидкого (якщо встигне) розчинення Ni у рідкій фазі. При цьому ІМС-фаза (Ni<sub>1</sub>Al<sub>3</sub> або Ni<sub>3</sub>Al<sub>1</sub>) може виникнути не в результаті дифузії компонентів через прошарок самої фази, а в результаті її преципітації із пересиченої рідини.

2. Сценарій послідовного росту фаз дійсно реалізується у тонких плівках [16] і пов'язаний з тим, що час дифузійного виснаження тонких плівок зазвичай менший інкубаційного часу фаз. При цьому кожна наступна фаза починає рости тільки тоді, коли попередня фаза, що пригнічувала її, використає матеріал, принаймні, однієї материнської фази. При СВС швидке зростання температури призводить до зменшення як часу дифузійного виснаження, так і інкубаційного часу. Якщо інкубаційний час зменшується стрімкіше (тобто енергія активації зародкоутворення вища, ніж енергія активації дифузії), то така фаза може з'явитися до виснаження – у цьому випадку доведеться перейти до сценарію одночасного росту [16, 17].

## 5.5. Аналітичні оцінки швидкості та температури фронту СВС

Щоб уникнути описаної у параграфах 5.2 і 5.3 ітераційної процедури при оцінці максимальної температури  $T_f$  і швидкості  $V_f$  фронту, ми спробували отримати прості аналітичні оцінки, використавши чисельні розв'язки попередніх феноменологічних моделей з параграфів 5.2 і 5.3 для перевірки їх коректності. Першість отримання аналітичної оцінки швидкості фронту належить Я. Б. Зельдовичу і Д. А. Франк-Каменецькому [18]:

$$V_f = \sqrt{\frac{2\kappa k_B T_f^2}{\rho \Delta g Q} C \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_f}\right)},$$

де  $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності,  $\rho$  – густина,  $C$  – константа швидкості реакції з енергією активації  $Q$  у законі Ареніуса, який і забезпечує перебіг реакції з тепловиділенням на один атом  $\Delta g$  і досягненням температури фронту  $T_f$ .

У 1988 році Армстронг [19] запропонував модифікацію цієї формули для шаруватої системи без урахування початкового прошарку фази, який виник до початку реакції СВС, та продемонстрував обернену залежність швидкості від періоду мультишару, що є наслідком параболического росту фази:

$$V_f = \sqrt{\frac{3a^2}{l^2 (T_f - T_0)/T_f} \frac{k_B T_f}{Q} D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_f}\right)}. \quad (5.33)$$

Ми додатково врахували початковий прошарок фази  $\Delta y_0$ , що виріс до початку СВС та використали теорію реакційної дифузії з Вагнерівським коефіцієнтом дифузії (5.2) аналогічно до моделі параграфу 5.2. Крім того, перехід до аналітичних виразів дозволив отримати загальні скейлінгові залежності швидкості від періоду мультишару  $4l$  та ширини початкового прошарку фази  $\Delta y_0$  (параграфи 5.8 і 5.9).

### 5.5.1. Аналітична оцінка для одностадійної реакції

У квазістаціонарному наближенні П5.1 (пункт 5.2.1) рівняння теплопровідності матиме вид 
$$-V_f \frac{\partial T}{\partial x} - a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$
 з розв'язком 
$$\frac{\partial T}{\partial x} = \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_0 \exp\left(-\frac{V_f}{a^2} x\right) \sim \exp\left(-\frac{x}{L_f}\right),$$
 де  $L_f \sim a^2/V_f$  – ширина фронту.

За час перебування речовини у прогрітій зоні (зоні Міхельсона [20])  $\tau \sim L_f/V_f = a^2/V_f^2$ , який визначається шириною фронту  $L_f$ , у результаті реакційної дифузії фаза повинна вирости у межах всього бінарного прошарку (реакція пройде до кінця і визначить фінальну температуру фронту), тому з (5.9):

$$\Delta y_\delta^2(\tau, x) - \Delta y_0^2 = (2l)^2 - \Delta y_0^2 \approx \frac{2}{c_\delta(1-c_\delta)} \int_0^\tau D_\delta^w(T(t, x)) dt. \quad (5.34)$$

Використовуючи перший закон Фіка, з рівнянь балансу потоків через рухомі міжфазні інтерфейси можна записати закон росту фази з урахуванням Вагнерівського коефіцієнта дифузії (5.2):

$$(2l)^2 - \Delta y_0^2 = \frac{2D_{0\delta}^w}{c_\delta(1-c_\delta)} \int_{-\infty}^\tau \left( \exp\left(\frac{-Q_\delta}{k_B T(t', x)}\right) \frac{\Delta g_\delta}{k_B T(t', x)} - \exp\left(\frac{-Q_\delta}{k_B T_0}\right) \frac{\Delta g_\delta}{k_B T_0} \right) dt', \quad (5.35)$$

Відмінності наших міркувань від оцінки Армстронга [19] зводяться до використання термодинамічного множника  $\Delta g_\delta/k_B T$  у виразі для інтегрального коефіцієнта дифузії.

Основні припущення моделі:

П5.1 – П5.9 (пункт 5.2.1).

П5.11 При розв'язку рівняння теплопровідності (але не дифузії!) тепло, що виділяється у результаті утворення нової фази, не

враховується (тобто немає самоузгодженості по температурному профілю).

П5.12 За час проходження фронту фаза встигає зарости прошарок  $2l$ :  
 $\Delta y_\delta^2(t, x) = (2l)^2$ .

П5.13 Ріст початкового прошарку  $\Delta y_0$  відбувається, як правило, за нормальних умов, коли вклад реакційної дифузії малий, тому  $\exp(-Q/k_B T_0) \ll \exp(-Q/k_B T_f)$ .

П5.14 Зі зміною часу змінюється локальна температура  $dt' = dT / (\partial T / \partial t')$ .

Якщо ширина фронту  $dt' = dT / (\partial T / \partial t')$ , то

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -V_f \frac{\partial T}{\partial x} \approx \frac{V_f^2}{2a^2} T.$$

Тому

$$(2l)^2 - \Delta y_0^2 = \frac{a^2}{V_f^2} \frac{2D_{0\delta}^W}{c_\delta(1-c_\delta)} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T(t', x)}\right) \frac{\Delta g_\delta}{Q_\delta} \frac{Q_\delta}{k_B T^2(t', x)} dT. \quad (5.36)$$

Використовуючи при інтегруванні  $Q_\delta/k_B T^2(t', x) dT = d(-Q_\delta/k_B T(t', x))$ , отримуюмо аналітичну оцінку швидкості фронту:

$$V_f^{th} = 2 \sqrt{\frac{a^2}{(2l)^2 - (\Delta y_0)^2} \cdot \frac{2D_{0\delta}^W}{c_\delta(1-c_\delta)} \cdot \frac{\Delta g_\delta}{Q_\delta} \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T_f^{th}}\right)}, \quad (5.37)$$

де  $(2l)^2 - (\Delta y_0)^2$  можна представити через коефіцієнт ефективності фолії  $(2l)^2 f(2-f)$ , а температуру фронту визначити згідно з лінійною апроксимацією (5.16):

$$T_f^{th} = T_0 + \frac{f \Delta g_\delta}{3k_B}. \quad (5.38)$$

Множник 2 у формулі (5.37) з'явився як підгоночний. У порівнянні із залежностями, отриманими у феноменологічній моделі одностадійної СВС-реакції (рис. 5.6) аналітична оцінка (5.37) без множника 2 дає занижені значення. Причиною, насамперед, може бути припущення про ширину фронту  $L_f \sim a^2/V_f$ , яке дуже добре співпадає з із середньозваженим значенням  $L_f \sim \int x dT(x) / \int dT(x)$  феноменологічної моделі параграфа 5.2, однак у 4–5 разів менше реальної ширини фронту з виходом на  $T_0$ . Подвоєння у  $V_f^{th}$  дає непогану відповідність із самоузгодженою феноменологічною моделлю одностадійної реакції (рис. 5.12).



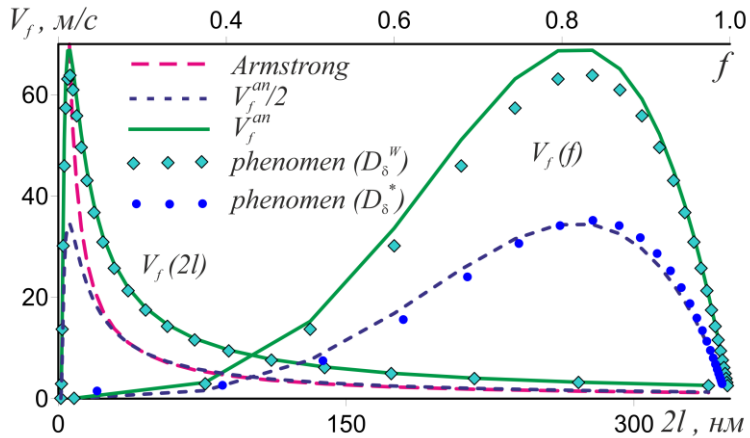


Рис. 5.12. Порівняння оцінок швидкості СВС-фронту: Armstrong за (5.33),  $V_f^{th}/2$  і  $V_f^{th}$  за аналітичною оцінкою (5.37),  $phenomen(D_s^W)$  і  $phenomen(D_s^*)$  з феноменологічної моделі параграфу 5.2 з відповідними коефіцієнтами дифузії.  
 $\Delta y_0 = 1 \text{ нм}$ ,  $D_0^W = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q = 2.7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ,  
 $\Delta g = 7.37 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/атом}$ .

Зауважимо, що оцінка  $V_f^{th}/2$  добре узгоджується з феноменологічною схемою параграфу 5.2 при використанні традиційного коефіцієнта дифузії  $D_s^*$  з формули (5.2) без множника  $\Delta g/k_B T$ , а також при великих періодах прошарків добре співпадає з формулою (5.33), запропонованою Армстронгом (при зменшенні  $l$  виникає розбіжність, спричинена урахуванням у (5.37) початкової фази).

### 5.5.2. Причини немонотонності швидкості фронту від періоду мультишару

Аналітична формула для швидкості СВС-фронту (5.37) дозволяє проаналізувати причини її немонотонності від періоду мультишару з математичної точки зору. Якщо у (5.37) підставити температуру фронту як функцію від коефіцієнта ефективності (5.38), то швидкість фронту є функцією від двох змінних:

$$V_f(l, f) = \frac{1}{l} \sqrt{\text{const} \frac{1}{f(2-f)} \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T_f(f)}\right)}, \quad (5.39)$$

тобто визначається двома конкуруючими множниками:

(1) дифузійним, обернено пропорційним до періоду мультишару  $M_{dif}(l) = 1/l$ , зумовленим параболічним ростом нової фази (чим більше  $l$ , тим довший дифузійний шлях); зменшується при збільшенні  $f$ ;

(2) тепловим, зростаючим зі збільшенням  $f$ , зумовленим температурою фронту як функцією від коефіцієнта ефективності

$$M_{heat}(l, f) = \sqrt{\frac{1}{f(2-f)} \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T_f(f)}\right)}; \text{ зростає при збільшенні } f.$$

Максимальна швидкість фронту досягається при одному й тому ж значенні  $f$  незалежно від періоду мультишаруватої структури (рис. 5.6 г). У свою чергу, положення максимуму визначається енергією активації дифузії для цієї фази: при  $Q = 2.7 \cdot 10^{-19}$  Дж максимум швидкості досягається в  $f = 0.85$ ; а при  $Q = 1.35 \cdot 10^{-19}$  Дж зміщується в  $f = 0.675$ . Це повністю корелює з теоретичними передбаченнями Я. Зельдовича для швидкості хімічних реакцій із самоприскоренням при вигоранні реагентів [20] – зі збільшенням енергії активації максимум швидкості зміщується в бік вищих температур і менших концентрацій.

Отже, причиною немонотонності швидкості фронту при збільшенні періоду мультишару є конкуренція дифузійного ефекту, який залежить від товщини фазового прошарку, та теплового ефекту, що визначається часткою чистих компонентів у прошарках фолії на момент ініціації СВС. Тепловий ефект знижує швидкість при малій ефективності фолії (значній частці початкового прошарку фази), дифузійний – при великій (при великому періоді мультишару). Згідно Я. Б. Зельдовичу, «при використанні реагентів підвищується температура суміші, і збільшення швидкості реакції ареніусовського типу з більшою енергією активації за рахунок підвищення температури набагато перекидає (майже до повного вичерпання реагентів) її зменшення за рахунок вигорання реагентів. Ця особливість вибухових реакцій, каталізатором яких є тепло хімічного перетворення, типова і проявляється тим яскравіше, чим більший активаційний бар'єр хімічної реакції» [20].

### 5.5.3. Аналітична оцінка температури і швидкості фронту двостадійної реакції

Спочатку ми припустили, що дві послідовні стадії можна трактувати як послідовне з'єднання провідників. Очевидно, у такому

трактуванні ширина фронту повинна визначатися ширинами фронтів кожної стадії при однаковій швидкості. Це можливо лише при незалежному перебігу реакції в межах кожної стадії (без теплообміну). Однак врахуємо умову П5.1 стаціонарності фронту  $\partial T/\partial t = -V \partial T/\partial x$  (пункт 5.2.1) і розглянемо просторову розгортку температурного фронту  $T(x)$ . Зауважимо, що у результаті саме такої ітераційної процедури самоузгодженої моделі стабілізується профіль при визначенні швидкості фронту та при виведенні аналітичної формули (5.37) для одностадійної реакції. При двостадійній реакції вихід на стаціонарний режим і згладжування температурного профілю забезпечується перерозподілом тепла.

На рис. 5.13 представлено п'ять ітераційних кроків виходу на стаціонарний режим температурного профілю. При цьому відбувається перерозподіл ширини фронту кожної фази (стадії) і тепла при їх рості – ромби показують реальну температуру при переході від однієї стадії до іншої, тоді як горизонтальна пряма відповідає максимальній температурі  $\beta$ -фази. Щоб «домовитися» про спільну швидкість, необхідно узгодити час росту кожної фази. Якщо завдяки теплообміну можливо досягти потрібного співвідношення часів росту фази, то буде досягнуто вихід на стаціонарний режим. Підтвердження цих ідей ми знайшли у теоретичних дослідженнях [21], де проаналізовано вплив стабілізуючого теплообміну для виходу на стаціонар при двостадійній реакції в режимі управління. При спробі фронту першої стадії збільшити відстань відносно фронту другої стадії потік тепла падає, температура у зоні першої реакції зменшується, тому її фронт гальмується. А при зменшенні відстані між фронтами тепловий потік зростає і швидкість збільшується.

Перерозподіл тепла між стадіями фронту реакції підтверджує й помічена відмінність у співвідношенні ширини та швидкості фронту порівняно з одностадійною реакцією на рис. 5.6 і рис. 5.10. Очевидно, перерозподіл тепла між стадіями (з передачею тепла від другої стадії до першої) стає менш вираженим при збільшенні частки ефективного прошарку на першій стадії.

Таким чином, отримання стаціонарного розв'язку можливе лише завдяки просторовому перерозподілу тепловиділення окремих фаз. У часі такий перерозподіл забезпечити неможливо, тому й розв'язок знайти не вдається. Знайти спільну швидкість двостадійного заростання бінарного прошарку фолії у стаціонарному наближенні можна при переході до еволюції фронту по координаті.

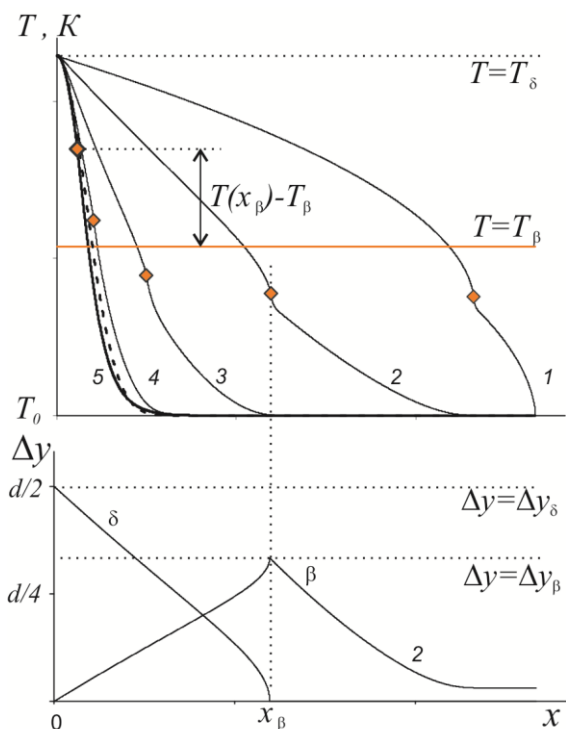


Рис. 5.13. Стабілізація температурного профілю в результаті ітераційної процедури самоузгодженої моделі для двостадійної реакції (параграф 5.4).

Номери профілів відповідають номерам ітераційних кроків; ромби – температури у момент переходу між стадіями (для прикладу на нижньому рисунку приведено профілі ширини фази для кроку 2); горизонтальна пряма – температури, яку визначає  $\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}$ ; профіль пунктиром – Гауссовому профілю.

Отже, фазоутворення на окремих стадіях не є незалежним. Більше того, температура фронту (за винятком максимальної) не визначається шириною фронту й термодинамічними стимулами окремих фаз згідно з формулою (5.37). Фіксованим є лише повне тепловиділення всієї реакції, яке й визначає фінальну температуру фронту  $T_f$ . Тому спробуємо описати двостадійну реакцію як паралельне з'єднання з постійним коефіцієнтом температуропровідності  $a^2$ , фіксованою енергією, пропорційною  $V_f^2$ . Тоді час реакції  $\tau = a^2/V_f^2$  визначиться часами окремих стадій  $\tau_\beta$  і  $\tau_\delta$ , як при паралельному з'єднанні опорів

$$\tau = \frac{1}{\left(\frac{1}{\tau_\beta} + \frac{1}{\tau_\delta}\right)}. \quad (5.40)$$

Для визначення часу окремих стадій як  $\tau = a^2/V_f^2$  використаємо (5.36):

$$\frac{1}{\tau_\beta} = \frac{1}{(\Delta y_\beta^{\max})^2 - (\Delta y_0)^2} \frac{2D_{0\beta}^W}{c_\beta(1-c_\beta)} \int_{-\infty}^{\tau_\beta} \exp\left(-\frac{Q_\beta}{k_B T(t', x)}\right) \frac{\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)} Q_\beta dT}{Q_\beta k_B T^2(t', x)}, \quad (5.41\beta)$$

$$\frac{1}{\tau_\delta} = \frac{1}{(2l)^2 (c_\delta - c_\beta)(1-c_\delta)} \frac{2D_{0\delta}^W (1-c_\beta)}{\tau_\beta} \int_{\tau_\beta}^{\tau_\beta + \tau_\delta} \exp\left(\frac{-Q_\delta}{k_B T(t', x)}\right) \frac{\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)} Q_\delta dT}{Q_\delta k_B T^2(t', x)}. \quad (5.41\delta)$$

Тоді вираз для швидкості фронту двостадійної реакції:

$$V_f^{th II} = 2\sqrt{a^2 \left(\frac{1}{\tau_\beta} + \frac{1}{\tau_\delta}\right)}, \quad (5.42)$$

$$\text{де } \tau_\beta = \left((\Delta y_\beta^{\max})^2 - (\Delta y_0)^2\right) \frac{c_\beta(1-c_\beta)}{2D_{0\beta}^W} \frac{Q_\beta}{\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}} \exp\left(\frac{Q_\beta}{k_B T_\beta}\right),$$

$$\tau_\delta = (2l)^2 \frac{(c_\delta - c_\beta)(1-c_\delta)}{(1-c_\beta)2D_{0\delta}^W} \frac{Q_\delta}{\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)}} \left/ \left( \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T_f}\right) - \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T_\beta}\right) \right) \right.$$

При цьому  $T_\beta$  і  $T_f$  визначаються зі стандартних формул через термодинамічні стимули з урахуванням частки фази:

$$T_\beta = T_0 + \frac{\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}}{3k_B} \cdot \frac{\Delta y_\beta^{\max} - \Delta y_0}{2l}, \quad (5.43\beta)$$

$$T_f = T_\beta + \frac{\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)}}{3k_B} = T_0 + \frac{\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}}{3k_B} \cdot \frac{\Delta y_\beta^{\max} - \Delta y_0}{2l} + \frac{\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)}}{3k_B}. \quad (5.43\delta)$$

Оскільки за основу взято підхід аналітичної оцінки при одностадійній реакції, то відразу вираз у (5.42) помножено на двійку. Отримані значення співставлено із залежностями феноменологічної моделі на рис. 5.10.

Значимо, що чим більший термодинамічний стимул другої фази порівняно зі стимулом першої фази, тим краще працює оцінка (5.42). При зменшенні частки теплового виходу другої фази і переважанні термодинамічного стимулу першої фази краще узгодження з результатами за феноменологічною схемою двостадійної реакції (параграф 5.4) дає опис двостадійної реакції як послідовного з'єднання:

$$V_f^{th II} = 2\sqrt{a^2/\tau} = 2\sqrt{a^2/(\tau_\beta + \tau_\delta)} \text{ при } \Delta g_{\delta(\beta, \zeta)} \ll \Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}. \text{ Пояснити це}$$

можна тим, що швидкість контролює кінетика й температура першої стадії, а друга стадія проходить в індукційному режимі та не впливає на першу стадію – маємо режим відриву [22]. Формула (5.42) описує двостадійну реакцію в режимі управління, коли швидкість контролює кінетика другої стадії, а спільна швидкість для обох зон досягається підігрівом першої зони другою за рахунок перерозподілу тепла.

#### 5.5.4. Скейлінгові залежності

З кількісних залежностей очевидно, що результати дуже чутливі до зміни геометричних й енергетичних параметрів. Зміна початкового прошарку фази чи термодинамічного стимулу на кілька відсотків призводить до зміни швидкості фронту на порядок. Для використання аналітичних оцінок (5.37), (5.42) на практиці необхідно мати набір параметрів  $\Delta g$ ,  $D_0^w$ ,  $Q$  конкретних систем. Як і в теоретичних оцінках інших авторів [1,6,9], у попередніх моделях ми використали дифузійні та термодинамічні параметри, отримані з експериментів для квазірівноважних ізотермічних процесів у макроскопічних зразках без детального контролю структури. Але не всі геометричні параметри фолії вдасться контролювати при виготовленні (зокрема,  $\Delta y_0$ ). Крім того, при напиленні виникає нерівноважна структуру внаслідок вакансійного пересичення. Тому немає гарантії, що дифузійні й термодинамічні параметри для оцінювання можна брати з таблиць фізичних величин.

Маючи експериментальні залежності температури та швидкості й аналогічні теоретичні залежності, методом підгонки можна підбирати невідомі параметри. Наприклад, з формули (5.37) очевидно, що добуток швидкості й періоду мультишару можна описати функцією від коефіцієнта ефективності:  $l \cdot V_f = \text{Func}(f)$ . Для перевірки цього співвідношення, отриманого з простої аналітичної моделі, були побудовані залежності  $l \cdot V_f$  при зміні  $\Delta y_0$  і фіксованому періоді прошарків  $4l$  для результатів по самоузгодженій моделі параграфу 5.2. Криві на рис. 5.14 співпадають (незначні розбіжності зумовлені похибками лінійної інтерполяції залежностей рис. 5.6), що ще раз підтверджує адекватність аналітичної оцінки й демонструє масштабну інваріантність добутку  $l \cdot V_f$  від періоду мультишару та товщини початкового прошарку фолії.

Якщо отриману скейлінгову залежність  $l \cdot V_f$  продиференціювати по  $f$  (з урахуванням (5.37)), то отримаємо

залежність лише від енергії активації дифузії  $Q$  та термодинамічного стимулу  $\Delta g$  без передекспоненційного множника  $D_0^W$ :

$$\frac{d \ln(2l(f)V_f(f))}{df} = \frac{f-1}{f(2-f)} + \frac{Q\Delta g}{6\left(k_B T_0 + f \frac{\Delta g}{3}\right)^2}. \quad (5.44)$$

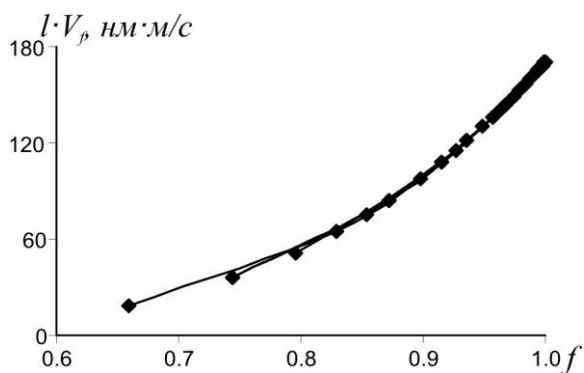


Рис. 5.14. Залежності добутку  $l \cdot V_f$  від коефіцієнта ефективності прошарку  $f$  при змінній ширині початкової фази  $\Delta y_0$  і фіксованих періодах мультишару  $4l$ .

У такий спосіб можна спробувати позбутися інших параметрів і провести параметричну підгонку під експериментальні набори значень. Однак при цьому потрібно мати фолії з різним періодом мультишару і досить точно оцінювати товщину фази  $\Delta y_0$  для визначення коефіцієнта ефективності як основного параметра у підгоночній формулі (5.44). Тому таку ідею важко реалізувати на практиці, але вона стала поштовхом до розв'язання оберненої задачі, представленої у параграфах 5.8 і 5.9.

## 5.6. Вплив тепловідведення на СВС-фронт у фоліях

Технології зварювання та пайки є одним із напрямів практичного застосування фолій як локалізованого у просторі й часі джерела високотемпературного розігріву [23, 24, 25, 26]. При наявності зовнішнього тепловідведення мультишари фолії втрачають ідентичність – тепло інтенсивніше відводиться від зовнішніх прошарків. На відміну від швидкого перерозподілу температурних полів усередині бінарного прошарку з періодом  $4l \sim 10 \div 100$  нм, на мікронних відстанях швидкість вирівнювання температур має той самий порядок, що і швидкість фронту. Тому за час проходження

фронту тепловідведення може суттєво змінити умови перебігу реакції. Тож, щоб оцінити градієнти температур, необхідно використати ще один технологічний параметр фолії – її товщину  $H = M4l$  ( $M$  – кількість прошарків у фолії).

Спочатку оцінимо тепловідведення, використовуючи аналітичну оцінку швидкості фронту (5.37), а потім вже за відпрацьованою схемою проведемо її перевірку в чисельній феноменологічній моделі.

### 5.6.1. Аналітична оцінка критерію горіння/гасіння СВС-реакції у фолії

Розглянемо поширення СВС-фронту в мультишаруватій фолії, що затиснута між двома теплопровідними пластинами (наприклад, пластинами припою, які необхідно нагріти або розплавити тепловиділенням у результаті СВС). При цьому відведення тепла може або уповільнити реакцію, або зовсім її погасити. Як видно з формули (5.37), швидкість СВС-реакції  $V_f$  визначається, в першу чергу, температурою фронту  $T_f$ . Очевидно, що тепловідведення понизить розігрів фолії. При цьому, як буде показано нижче, ступінь зниження розігріву визначиться швидкістю: чим повільніше протікає реакція, тим довше проходить фронт через дану точку, тим більше відводиться тепла за час проходження фронту, тим більше падає температура. Як бачимо, між зменшенням швидкості та зниженням температури існує позитивний зворотний зв'язок, який і може призвести до гасіння реакції СВС. Для кількісної оцінки описаного ефекту необхідно отримати залежність ступеню пониження температури від швидкості СВС. Спочатку розглянемо просту аналітичну оцінку, а потім уточнимо її за допомогою чисельного розв'язку задачі нестационарного теплопереносу.

Основні положення моделі:

П5.15 Густина потоку тепловідведення  $j_Q^\perp$  з поверхні фолії (рис. 5.15) визначається характеристиками контактного матеріалу:

$$j_Q^\perp = -\kappa_p \frac{\partial T}{\partial y} \eta, \quad (5.45)$$

$\kappa_p$  – коефіцієнт теплопровідності контактних пластин,  $\eta$  – безрозмірний коефіцієнт ефективності контакту, який залежить від шорсткості контактної поверхні та визначається відношенням площі ефективного контакту до загальної площі ( $0 < \eta \leq 1$ ).



П5.16 Для урахування впливу тепловідведення на СВС-фронт достатньо враховувати тепловий потік у кожній точці фолії тільки в межах часу  $\tau_f$  проходження фронту через дану точку.

П5.17 Поперечний градієнт температури, що визначає тепловідведення, має Гаусів профіль [27]:

$$\frac{\partial T}{\partial y} \sim -\frac{T_c - T_0}{\sqrt{\pi a^2 t}} e^{-\frac{y^2}{4a^2 t}}, \quad (5.46)$$

де  $T_c$  – температура у місці контакту.

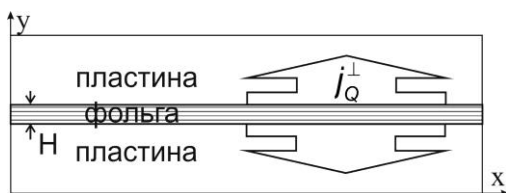


Рис. 5.15. Схема тепловідведення у системі «фолія|пластини».

Зауважимо, що положення П5.17 використовує стандартний розв'язок одновимірної задачі теплопровідності в поперечному до площини фолії напрямі при постійній температурі на поверхні. Це наближення, оскільки при проходженні СВС-фронту температура поверхні фолії змінюється в процесі руху фронту. Саме тому й необхідно отримані формули перевірити в більш строгій чисельній моделі (пункт 5.6.3) без використання рівняння (5.46).

Якщо за час проходження фронту  $\tau$  температура в місці контакту  $T_c$  підвищується від  $T_0$  до максимального значення  $T_f$ , то можна оцінити середній поперечний градієнт температури, замінивши у (5.46) різницю  $(T_c - T_0)$  на  $(T_f - T_0)/2$ , а час  $t$  на  $\tau$ .

Згідно з П5.16 враховуватимемо віддане тепло  $i$ , відповідно, зміну температури за час проходження фронту ( $i$  не пізніше), оскільки саме від цієї зміни температури залежить зміна інтенсивності реакції, а охолодження фолії після проходження СВС-реакції на швидкість руху фронту вже практично не впливає. При цьому ширину фронту можна оцінити аналогічно ширині дифузійної зони при дифузії  $L_f = \sqrt{a^2 \tau}$ . З іншого боку, ширина фронту визначається його швидкістю  $L_f = V_f \tau$ . Враховуючи це, можна представити середній поперечний градієнт температури в області фронту СВС у виді  $\frac{\partial T}{\partial y} \sim -\frac{T_f - T_0}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{V_f \tau}$ . Таким

чином, густина теплового потоку обернено пропорційна до швидкості фронту і часу його проходження:

$$j_Q^\perp = \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f \tau}. \quad (5.47)$$

Тоді загальна кількість тепла, втрачена через одиницю площі поверхні фолії, обернено пропорційна до швидкості:

$$j_Q^\perp \tau = \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f}.$$

Враховуючи двосторонній контакт фолії з контактними пластинами, тепловідведення з поверхні фолії площею  $S_0$  визначатиметься як  $j_Q^\perp \tau 2S_0$ . Вважатимемо, що тепло забирається рівномірно від кожного атома у перерізі фолії площею поверхні  $S_0$ . Ясно, що це припущення виконується тільки для досить тонкої фолії: якщо час вирівнювання температури по перерізу істотно менший часу проходження фронту через цей переріз:  $(H/2)^2/a^2 \ll a^2/V_f^2$ , тобто  $H \ll 2a^2/V_f \approx 2L_f$ . Отже, товщина фолії має бути суттєво меншою ширини фронту СВС, інакше необхідно розраховувати профіль температури уздовж перерізу фолії (що і було зроблено у параграфі 5.10). Елемент фолії площею  $S_0$  і товщиною  $H = M\lambda$  містить  $S_0 H/\Omega$  атомів. Відповідно, аналітична оцінка зміни температури визначиться як

$$q_{an} = \frac{j_Q^\perp \tau \cdot 2}{H/\Omega} = \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi} 3k_B} \frac{2\Omega}{H} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f}. \quad (5.48)$$

Урахування тепловідведення призводить до модифікації формули (5.38):

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta g}{3k_B} f - \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi} 3k_B} \frac{2\Omega}{H} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f}.$$

У результаті отримуємо шукану залежність температури фронту як функцію від швидкості поширення фронту:

$$T_f(V_f) = T_0 + \frac{f \Delta g}{3k_B \left(1 + \frac{U}{V_f}\right)}, \quad (5.49)$$

з параметром  $U = \frac{1}{3k_B} \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} \frac{2\Omega}{H}$ , який з урахуванням співвідношення

Дюлонга-Пті можна трактувати як швидкість тепловідведення

(відношення товщини фольги  $H/2$  до характерного часу її охолодження  $(H/2)^2/a_p^2$ ):

$$U = \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \frac{a_p^2}{H}, \quad (5.50)$$

$a_p^2$  – коефіцієнт теплопровідності пластин.

Швидкість  $U$  характеризує інтенсивність тепловідведення (зокрема, при відсутності тепловідведення  $U=0$ ). За оцінками у мезоскопічній моделі (параграф 5.10) значення  $U_{cr}$  становить кілька метрів.

Для перевірки й уточнення аналітичної оцінки (5.49) було чисельно розв'язано двовимірну крайову задачу теплопровідності в тепловідвідній прямокутній пластині, коефіцієнт ефективності контакту якої з фольгою рівний  $\eta$  (рис. 5.16 а).

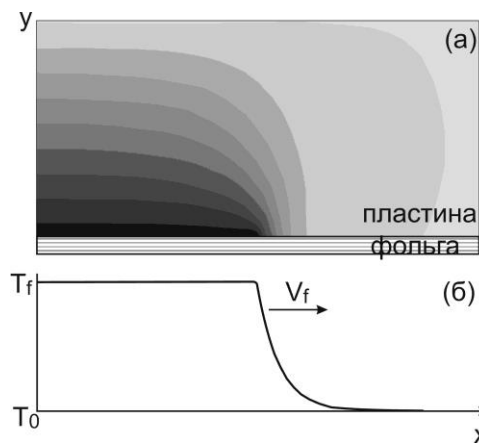


Рис. 5.16. Поширення тепла (а) у пластині, що контактує з поверхнею фольги, у результаті проходження хвилі СВЧ з температурним профілем (б).

Основні положення моделі:

П5.18 Температурний профіль СВЧ (рис. 5.16 б) задається аналітично та визначає граничну умову на контакті «фолія|пластина»:

$$T(x, y=0, t) = \begin{cases} T_f, & x < V_f t \\ T_0 + (T_f - T_0) \exp\left(-\frac{x - V_f t}{L_f}\right), & V_f t < x \end{cases}$$

П5.19 Граничні умови для інших трьох сторін області тривіальні:

$$T(x, y = P_y, t) = T_0, \quad \frac{\partial T}{\partial x}(x = 0, y, t) = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x}(x = P_x, y, t) = 0.$$

Для кожного вузла сітки знаходиться сума теплових потоків з фольї у пластину через контактну зону  $P_y = 0 \mid P_y = 1$  до моменту досягнення температурою максимального значення  $T_f$ :

$$q_{num} = \kappa_p \eta \frac{\Omega}{H} \int_{\frac{x}{v_f}}^{\frac{x}{v_f} + \frac{3L_f}{v_f}} - \frac{\partial T(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=0} dt'.$$

Тепловий потік усереднювався по вузлах контактної зони. Чисельні розрахунки показали, що груба аналітична оцінка (5.48) виявилася на подив точною –  $q_{an}/q_{num} = 1.023$  (при  $\eta = 1$ ,  $H = 20$  мкм,  $T_0 = 300K$ ,  $T_f = 2000K$  і теплопровідності олова  $\kappa_p = 65.7$  Дж/(м·с·К)). Таким чином, аналітична обернено пропорційна залежність величини тепловідведення від швидкості поширення фронту коректна, а формули (5.49), (5.50) можна використовувати для подальшого аналізу режимів горіння і гасіння.

## 5.6.2. Самоузгоджений розрахунок температури і швидкості фронту в умовах тепловідведення

Формули (5.37) і (5.49) реалізують позитивний зворотний зв'язок між швидкістю фронту і зниженням температури у результаті тепловідведення. З формули (5.50) очевидно, що інтенсивність тепловідведення  $U$  визначається коефіцієнтом ефективності контакту і товщиною фольї. Підставивши  $U$  у вираз для температури фронту (5.49), отримуємо трансцендентне рівняння для швидкості фронту СВС як функції від характеристичної швидкості тепловідведення  $U$  й ефективності фольї  $f$  (оскільки  $4l^2 - \Delta y_0^2 = 4l^2 f(2-f)$ ):

$$V_f = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{a^2}{f(2-f)} \frac{2D_0^W}{c(1-c)} \frac{\Delta g}{Q} \exp \left( - \frac{Q}{k_B T_0 + f \Delta g / \left( 3 + \frac{3}{V_f} \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \frac{a_p^2}{H} \right)} \right)}.$$

На рис. 5.17 показано максимальну температуру і швидкість СВС-фронту залежно від одного з параметрів при незмінних інших характеристиках системи. Обидві залежності мають стрибок, що

відповідає деякому критичному значенню інтенсивності тепловідведення  $U_{cr}$ , при якому розв'язок системи (5.37), (5.49) стрибком переходить до значень  $V_f = 0$ ,  $T_f = T_0$ . Іншими словами, при  $U < U_{cr}$  реакція СВС можлива, а при  $U > U_{cr}$  вона гаситься.

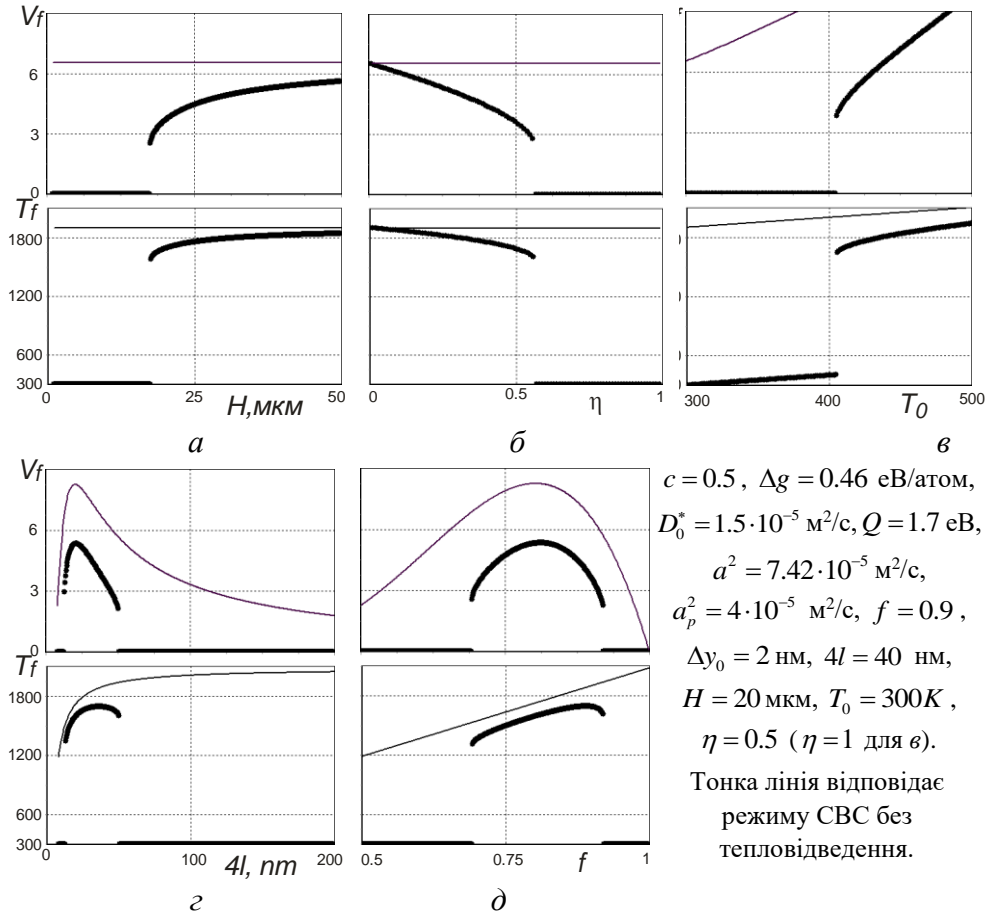


Рис. 5.17. Залежність  $V_f$  і  $T_f$  від товщини фолії  $H$  (а), коефіцієнта ефективності контакту  $\eta$  (б), температури середовища  $T_0$  (в), періоду мультишару  $4l$  (г), коефіцієнта ефективності фолії  $f$  (д).

Ще одним важливим чинником, що визначає перемикання режимів горіння/гасіння, є період мультишару  $4l$ . Як було показано в параграфі 5.2, швидкість поширення фронту при відсутності тепловідведення має немонотонний характер при зміні періоду мультишару (тонка лінія на верхньому рис. 5.17 г): при малому періоді відчутно впливає  $\Delta y_0$ , при великому – падає дифузійна активність

фазоутворення. Обидва чинники знижують розігрів при СВС-реакції і, відповідно, її ймовірність. Ще одним параметром, що впливає на порогову поведінку СВС, може бути температура навколишнього середовища  $T_0$  (рис. 5.17 в). Це підтверджено експериментально: у низькореактивних мультишаруватих фольях протікання реакції СВС можливе при незначному їх прогріванні перед ініціацією реакції [28]. Підвищення зовнішньої температури сприяє експоненційному зростанню коефіцієнта дифузії і, відповідно, швидкості тепловиділення для підтримки режиму СВС. Можливо, проявом впливу початкової температури є й підвищення швидкості двостадійної реакції порівняно з одностадійною (параграф 5.4), коли утворення першої фази забезпечує підвищення температури на момент початку росту другої фази.

Таким чином, можливість протікання СВС-реакції у фольі, що знаходиться у тепловому контакті із зварюваними поверхнями, буде визначатися:

- 1) шорсткістю або тиском на контакті фольі з пластинами – чим менше тиск, тим гірший тепловий контакт, тим більше його тепловий опір, тим ближче коефіцієнт тепловідведення  $\eta$  до нуля (рис. 5.17 а);
- 2) товщиною фольі  $H$  – чим товстіша фолья при незмінному періоді, тим ефективніший прогрів, тим складніше погасити реакцію (рис. 5.17 б);
- 3) температурою зовнішнього середовища  $T_0$  – чим вище початкова температура системи «фолья|пластини», тим ефективніше реакційна дифузія, тим важче погасити реакцію (рис. 5.17 в);
- 4) періодом  $4l$  та ефективністю прошарків  $f$  – немонотонна залежність  $V_f(4l)$  чутлива до тепловідведення при занадто малих і великих періодах, гасіння відсутнє тільки в певному інтервалі значень періоду мультишару  $4l$  чи ефективності фольі  $f$  (рис. 5.17 г, д).

Якщо третій і четвертий чинники впливають на тепловідведення опосередковано, зумовлюючи недостатній локальний розігрів при низькій швидкості поширення хвилі СВС, то перші два безпосередньо визначають інтенсивність тепловідведення (5.50).

Співвідношення для критичного набору параметрів, при яких можлива СВС-реакція, доцільно переписати як залежність  $H(\eta, U)$ . Тоді при фіксованих інших параметрах позначимо критичне значення товщини фольі, вище якого можливе утворення фронту реакції із самопідтриманням, як  $H_{cr}$  і назовемо порогом горіння/гасіння:

$$H_{cr} = \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{a_p^2}{U_{cr}}. \quad (5.51)$$

Тоді критерієм можливості поширення СВС при фіксованому значенні коефіцієнта тепловідведення  $\eta$  можна вважати умову  $H > H_{cr}$ . З іншого боку, при постійній товщині фолії критерій горіння/гасіння можна перевизначити через коефіцієнт тепловідведення  $\eta < \eta_{cr}$  для порогового значення

$$\eta_{cr} = \frac{\sqrt{\pi} H}{a_p^2} \cdot U_{cr}. \quad (5.52)$$

### 5.6.3. Залежність критичної товщини фолії від енергії фазоутворення й енергії активації дифузії

Оскільки швидкість фронту СВС визначається, у першу чергу, стимулом  $\Delta g$  та енергією активації реакції  $Q$ , то від цих же параметрів залежатиме критерій горіння. Розв'язуючи систему рівнянь (5.37), (5.49) при різних значеннях  $\Delta g$ ,  $Q$ ,  $\eta$  та при фіксованих  $4l$  і  $f$  ми встановили, що залежність  $H_{cr}(\Delta g, Q, \eta)$  добре апроксимується експоненційною функцією:

$$H_{cr}(\Delta g, Q, \eta) = \eta H_0(\Delta g) \exp\left(\frac{Q}{Q^*(\Delta g)}\right), \quad (5.53)$$

де  $Q^*(\Delta g) \approx b_Q \Delta g + Q_0$ ,  $H_0(\Delta g) \approx b_H (\Delta g / Q_0)^P$ . Шляхом детального аналізу при почерговій зміні кожного з модельних фізичних параметрів при інших фіксованих було визначено, що змінні  $Q_0$ ,  $b_Q$ ,  $P$  залежать лише від ефективності фолії  $f$  та початкової температури  $T_0$ . Змінна  $b_H$  має складніший характер і залежить від зміни кожного з параметрів моделі (крім енергетичних).

Можна зробити висновок, що критичну товщину фолії порогу горіння/гасіння реакції співвідношення  $\Delta g / Q_0$  визначає у вигляді безрозмірного множника, а параметр  $b_H$ , який має розмірність довжини і пропорційний періоду мультишару, є чутливим до передекспоненційного множника  $D_0^w$  коефіцієнта дифузії, ефективності фолії  $f$ , коефіцієнтів теплопровідності пластин  $a_p^2$  і фолії  $a^2$ , а також температури середовища  $T_0$ .

#### 5.6.4. Самозаймання фолій і його роль у технологіях нероз'ємних з'єднань

Враховуючи наявність активного тепловідведення при зварюванні чи пайці, порогова поведінка СВС у фоліях є одним із критеріїв потенційних можливостей такої технології для заданих матеріалів та умов. Технологічно ініціювати СВС у фолії для з'єднання матеріалів можна не лише підпалом, а й підігрівом всього зразка. Якщо у першому випадку відбувається запалювання фолії та виникає локалізована область фронту реакції, то в другому – процес самозаймання, тобто активного перебігу реакції, відбувається практично одночасно у всьому зразку. Як відзначено у [29], різкої межі між режимами запалювання і самозаймання не існує, оскільки їх розрізняються за кількісним критерієм (неоднорідністю прогріву зразка, яка визначається величиною градієнта температури між поверхнею зразка і віддаленими прошарками). Однак для теоретичного опису в наших моделях між ними існує принципова відмінність – оскільки при самозайманні немає фронту горіння, то основні характеристики, якими ми оперуємо в оцінках (швидкість і максимальна температура фронту), незастосовні для опису самозаймання. У цьому випадку стан окремих точок фолії можна описати локальною температурою та товщиною фази.

Аналогічно до виразу (5.8) з рівняння балансу на рухомих міжфазних межах визначимо приріст фази за час  $dt$ :

$$\frac{d\Delta y(t)}{dt} = \frac{D^w}{c(1-c)} \frac{1}{\Delta y(t)}. \quad (5.54)$$

Тоді за (5.38) зміна температури у точці  $x$  з урахуванням прогріву півперіоду бінарного прошарку  $2l$  без зовнішнього тепловідведення визначиться як:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{\Delta g}{3k_B} \frac{D^w}{c(1-c)} \frac{1}{2l} \frac{1}{\Delta y(t)}. \quad (5.55)$$

Очевидно, що поки не вичерпаються чисті компоненти, прошарок фази повинен рости при будь-якій температурі (швидше чи повільніше – залежить від Вагнерівського температурозалежного коефіцієнта дифузії (5.2)). У цьому випадку не буде спостерігатися порогова поведінка, тому розглядати явище самозаймання фолії немає сенсу. Аналогічно до критерію горіння/гасіння, критерій самозаймання є сенс вводити лише при наявності зовнішнього тепловідведення, яке можуть забезпечити повітря або ж пластини.



Тепловіддача з двох поверхонь фолії площею  $2S_0$  призводить до зниження температури  $S_0 M 4l / \Omega$  атомів. Якщо коефіцієнт тепловіддачі  $\alpha$ , то зміна температури за час  $dt$  пропорційна градієнту температур між фолією і навколишнім середовищем  $(T - T_0) 2\alpha\Omega / (3k_B M 4l)$  [29,30].

Отже, конкуренція процесів екзотермічної дифузійної реакції та тепловіддачі визначить зміну температури за малий інтервал часу:

$$T(t+dt) - T(t) = \left( \frac{\Delta g}{3k_B} \frac{D^w(t)}{c(1-c)} \frac{1}{2l} \frac{1}{\Delta y(t)} - \frac{2\alpha\Omega}{3k_B M 4l} (T(t) - T_0) \right) dt. \quad (5.56)$$

Зміна температури, відповідно, визначить можливість саморозігріву (більшого градієнту першого доданку порівняно з другим) і, як результат, самозаймання фолії.

Коефіцієнт тепловіддачі  $\alpha$  є аналогом емпіричного параметра ефективності контакту  $\eta$ , використаного у критерії горіння/гасіння. У загальному випадку його можна оцінити, якщо відомі ширина контактного зазору  $l_{f|p}$  між поверхнею фолії та тепловідвідним середовищем і коефіцієнт теплопровідності середовища  $\kappa_p$ , як  $\alpha = l_{f|p} / \kappa_p$ . Очевидно, що  $\kappa_p$  можна визначити з таблиць, а ширина  $l_{f|p}$  знову є емпіричним параметром, який залежить від шорсткості поверхні та сили стискання контактних поверхонь.

Можливість позитивного зворотного зв'язку визначається не лише температурою навколишнього середовища, а й ефективністю тепловіддачі та реактивними можливостями фолії (дифузійними характеристиками й ефективним тепловиділенням при фазоутворенні). Тому задача прогнозування подібної порогової поведінки описується теорією нелінійних процесів.

Для практичного дослідження можливості самозаймання мультишаруватої фолії між тепловідвідними пластинами в процесах зварювання було створено феноменологічну модель розрахунку теплових полів у шаруватій структурі типу «сандвіча»: пластина|лють|фолія|пластина. Ширину контактного зазору  $l_{f|p}$  оцінювали через розв'язок оберненої задачі для часових температурних профілів, отриманих у реальних експериментах за допомогою термопар в обох пластинах без прошарку фолії та люті. При розв'язуванні класичної задачі теплопровідності нагрівання пластин від зовнішнього малопотужного джерела використовувалася підзадача, описана в цьому пункті. Модель була реалізована у виді окремої програми та знайшла практичне застосування для прогнозування поведінки фолій між

зварюваними пластинами. Введення у зварювану систему додаткового прошарку люті та його плавлення посилює тепловідведення від прошарку фольги й ускладнює поведінку фронту СВС. Тому феноменологічна модель є необхідною для проведення прогностичних комп'ютерних експериментів з підбору параметрів у реальних системах.

Аналіз критерію горіння/гасіння у багатофазній системі Al|Ni та швидкості теплопідведення  $U_{cr}$  проведено в рамках мезоскопічного підходу з використанням теорії Онзагера в оригінальній двовимірній моделі (параграф 5.10).

## 5.7. Феноменологічний опис нестационарного режиму СВС

У попередньому параграфі при виведенні критерію горіння/гасіння використано аналітичні оцінки, отримані в стаціонарному наближенні. Однак отримати стаціонарний режим поширення СВС-фронту можливо лише за умови переважання тепловиділення синтезу над зовнішнім тепловідведенням.

З математичної точки зору, виникнення осциляцій може бути пов'язане з втратою стійкості стаціонарного розв'язку диференціальних рівнянь теплопровідності та дифузії з активною нелінійністю, оскільки саме вони є математичною основою для опису автохвиль.

### 5.7.1. Аналіз характеристик фронту у нестационарному режимі при одностадійній реакції без тепловідведення

Основні положення моделі:

П5.2 – П5.9 (пункт 5.2.1).

П5.20 Граничні умови для рівняння (5.38), (5.37) при довжині зразка

$x_{max}$ :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_0 = 0, \quad T(t, x_{max}) = T_0, \quad \left. \frac{\partial \Delta y}{\partial t} \right|_{\Delta y=2l} = 0. \quad (5.57)$$

Початковий профіль температури має вид Гауссового розподілу  $T(0, x) = T_0 + T_{ignit} \exp(-x^2/2\sigma^2)$ , де температура підпалу  $T_{ignit}$  для зменшення часу релаксації моделі вибиралася відповідно до температури фронту, що відповідає повному використанню реагентів  $T_f = T_0 + f \Delta g / 3k_B$  (як і в стаціонарному випадку). Щоб при даному початковому температурному профілі досягнути швидкої релаксації системи, форма початкового профілю нової фази має бути близькою до профілю температури для узгодженості початкового підвищення температури з шириною утвореної фази. Однак, щоб уникнути

ймовірного гасіння, дисперсія розподілу фази повинна бути трохи меншою дисперсії розподілу температури, тому для фази ми вводимо множник  $\varpi < 1$ :

$$\Delta y(0, x) = \Delta y_0 + (2l - \Delta y_0) \exp\left(-\frac{x^2}{2\varpi\sigma^2}\right).$$

Для аналізу нестационарного режиму СВС використовуємо модель параграфу 5.2 за винятком умови стаціонарності  $\tilde{x} = x - V_f t$ . Це ускладнює виведення та вимагає чисельного розв'язування рівняння теплопровідності (другий доданок визначає тепло, що виділяється в результаті проходження реакції):

$$\frac{\partial T(t, x)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T(t, x)}{\partial x^2} + \frac{\Delta g}{3k_B} \cdot \frac{1}{2l} \cdot \frac{d\Delta y(t, x)}{\partial t}. \quad (5.58)$$

Процес дифузії враховано лише перпендикулярно до інтерфейсу прошарків фолії, а для запису рівняння росту нової фази використано рівняння (5.54) балансу речовини на рухомих міжфазних межах аналогічно до моделей у стаціонарному режимі. Для обрахунків використано параметри одностадійної реакції в стаціонарному режимі (параграф 5.2).

Оскільки швидкість руху СВС-фронтів нерівномірна, то доцільно визначати миттєву й середню температури і швидкості. Середня температура визначається загальним тепловиділенням при реакційній дифузії незалежно від кінетики процесу за формулою (5.38). Миттєву температуру  $\tilde{T}_f$  фронту фіксували в крайній у напрямі руху фронту комірці просторового розбиття, в якій досягнуто максимально можливої у півперіоді прошарку товщини фази. Миттєву швидкість фронту  $\tilde{V}_f$  визначали лише у моменти досягнення фронтом нової комірки з точністю до дискретизації системи по координаті, а швидкість фронту при нестационарному режимі  $V_f^{NSS}$  як усереднене значення миттєвої швидкості  $V_f^{NSS} = \overline{\tilde{V}_f}$  після виходу системи на осциляційний режим (рис. 5.18 б).

Максимальні значення миттєвої швидкості руху фронту корелюють з температурними спалахами. На рис. 5.18 а представлено профіль максимальної температури, досягнутої в кожній точці фронту  $x$  – області депресії (зниження активності фронту та зменшення  $\tilde{V}_f$  і  $\tilde{T}_f$ ) чергуються з областями активного перебігу реакції. На практиці наслідком цього може бути проходження реакції не до кінця або зміна фазоутворення. На рис. 5.18 часові розгортки миттєвої суміщені так,

щоб співпали максимуми миттєвих швидкості  $\check{V}_f$  і температури  $\check{T}_f$ . Оскільки у моделі не дотримується умова стаціонарності, то всередині осциляційного періоду повної відповідності локальних екстремумів швидкості та температури досягти неможливо – зменшення швидкості забезпечує проходження фронтом відносно меншої відстані й навпаки.

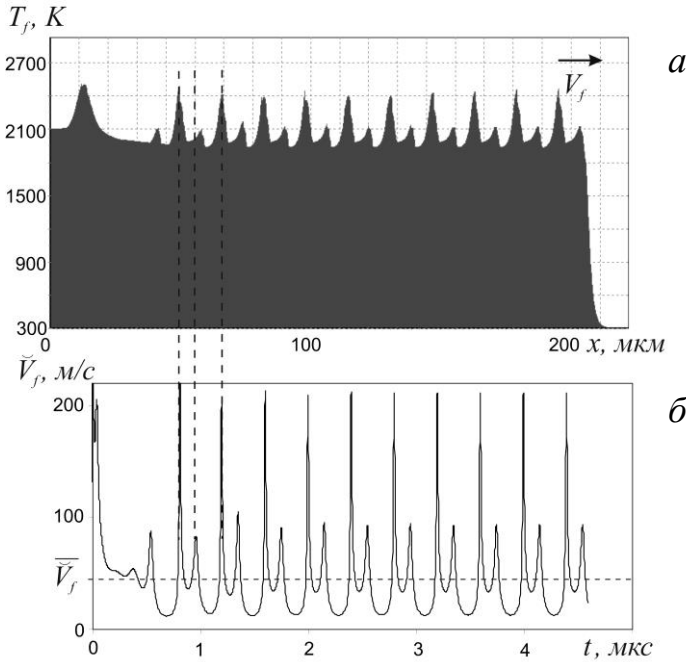


Рис. 5.18. Максимальна температура фронту  $T_f$

вздовж напрямку руху фронту (а) і зміна його миттєвої швидкості  $\check{V}_f$  у часі (б) при осцилюючому режимі СВС.

Фронт рухається зліва направо, правий схил на рисунку (а) відповідає температурному фронту на часовому інтервалі депресії.

Для порівняння нестационарної та стаціонарної (параграф 5.2) моделей визначалася швидкість фронту від півперіоду мультишару  $2l$  при фіксованому початковому проширці фази  $\Delta y_0$  – рис. 5.19.

Немонотонність залежності швидкості при зміні ефективності фолії зберігається. Однак абсолютні значення середньої швидкості при нестационарному поширенні  $V_f^{NSS}$  близькі до значень  $V_f$  стаціонарного режиму за оцінкою (5.37) лише при великих товщинах проширків  $2l$  або/і малих товщинах початкової фази  $\Delta y_0$ , тобто при  $f \rightarrow 1$ . А при зменшенні ефективності швидкість менша порівняно зі стаціонарним

режимом. При інших дифузійних і термодинамічних параметрах ця тенденція зберігається. На нашу думку, це логічно, оскільки зменшення коефіцієнта ефективності фолії  $f$  зумовлює менше підвищення температури, тому забезпечувати енергетичний баланс важче. Т. Вейс у результаті теоретичного аналізу і порівняння стаціонарного й осциляційного режимів отримав протилежні результати: при осциляційному режимі швидкості більші, ніж при стаціонарному [31].

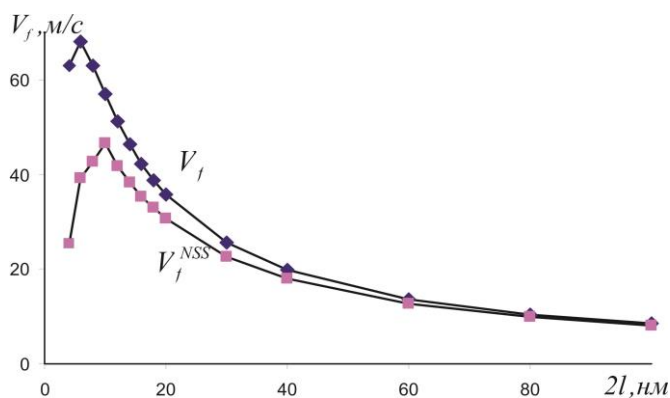


Рис. 5.19. Залежність швидкості фронту  $V_f^{NSS} = \overline{V}_f$  у нестационарному режимі та швидкості фронту  $V_f$  у стаціонарному режимі від півперіоду мультишару  $2l$ .  $\Delta u_0 = 1$  нм.

Можливо, ці результати варто інтерпретувати на мові екстремальних принципів для нерівноважних процесів: екстремальності виробництва ентропії, максимального вивільнення потенціалу Гіббса та максимальної дисипації енергії [32]. І досі точаться дискусії, у яких випадках слід говорити про мінімум, а в яких про максимум. Але однозначно, що роль екстремалей для нерівноважних систем повинні грати, в першу чергу, стаціонарні чи квазістаціонарні процеси [33, 34]. Очевидно, що швидкість дисипації при проходженні СВС-реакції пропорційна добутку швидкості фронту на тепловий ефект реакції на один атом. Тоді при фіксованих енергіях всіх фаз екстремальність швидкості вивільнення енергії пропорційна швидкості руху фронту СВС. Порівняно зі стаціонаром максимум залежності  $V_f(2l)$  у нестационарному режимі зміщений у бік більших періодів мультишару, тобто при нерівномірному русі фронту початковий прошарок фази, що зменшує ефективне тепловиділення, є критичнішим, ніж сповільнення реакційної дифузії при рості товщини прошарку фази (згідно з причинами немонотонності, описаними у пункті 5.5.2).

У залежності від співвідношення параметрів моделі спостерігаються різні режими руху фронту в просторі вздовж вісі  $x$  після виходу на режим (рис. 5.20): стаціонарне поширення фронту, синфазні автоколивання, автоколивання з біфуркаційним розділенням на кілька локальних максимумів, згасання реакції [35]. Цілком передбачуваним є вихід на стаціонарний режим при зменшенні  $Q$  і/або при збільшенні  $\Delta g$  і/або підвищенні ефективності фолії  $f$ . Якщо змінювати перелічені параметри навпаки, то виникає автоколивний режим руху фронту, а потім згасання реакції зі спорадичними спалахами малої амплітуди.

При переході до залежностей від координати інтервали з малою швидкістю на рис. 5.20 звужуються, а з великою – розширюються. Тобто у просторовій шкалі області активної реакції та депресії фронту співрозмірніші порівняно із часовою шкалою. Оскільки на рис. 5.20 час при нормуванні по осі абсцис  $\tau_f(\Delta y_0, 2l) \approx a^2/\bar{V}_f^2$  визначається для кожної пари  $\Delta y_0, 2l$ , то при зміні швидкості  $\bar{V}$  період у просторі буде змінюватися квадратично порівняно з часом. Цікаво, що в обезрозміреному часі (пов'язаному із шириною фронту  $L_f$ ) при розщепленні максимумів тривалість проходження фронту через дану точку зберігається, але період у часі збільшується (можна припустити, що можливість розщеплення пов'язана з  $L_f$ ).

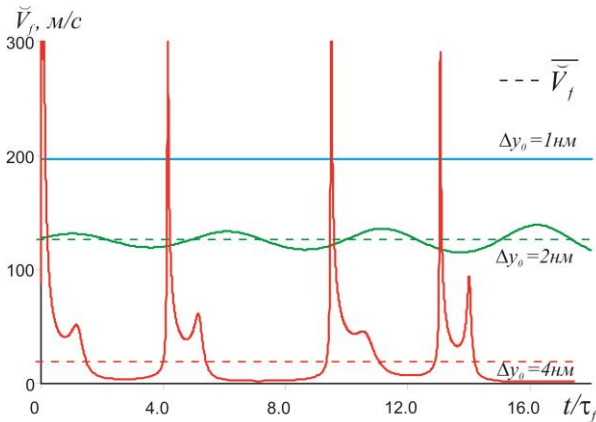


Рис. 5.20. Миттєва швидкість фронту  $\check{V}_f$  від обезрозміреного часу при різних початкових товщинах фази  $\Delta y_0$ .

$$2l = 10 \text{ нм}, \Delta g = 10^{-19} \text{ Дж/атом}, \tau_f \approx a^2/\bar{V}_f^2 \text{ с.}$$

### 5.7.2. Умови виникнення осциляційного режиму при одностадійній реакції без зовнішнього тепловідведення

Спробуємо проаналізувати умови виникнення осциляцій. Як відомо, причиною гасіння реакції є відсутність балансу між виділенням тепла при реакційній дифузії та його зовнішнім тепловідведенням [20]. При відсутності зовнішнього тепловідведення роль тепловідводу може виконувати зона прогріву реакції.

У пункті 5.5.2 ми аналізуємо причини немонотонності швидкості фронту реакції вздовж шаруватої структури фолії при зміні періоду мультишару як наслідку конкуренції ефективності фолії  $f$  та товщини фазового прошарку  $\Delta y$ . Подібна закономірність зміни швидкості й температури фронту існує безпосередньо при проходженні реакції в кожній точці фронту (у нашому випадку поперечно до міжфазного інтерфейсу в межах періоду).

Співвідношення часу проходження фронту  $\tau_{reaction}^{NSS} \approx a^2 / (V_f^{NSS})^2$  і часу заростання бінарного півперіоду фазою  $\tau_{diffusion} \approx (2l - \Delta y_0)^2 / 2D^w$  чіткого критерію виникнення нестійкості не дає. У дослідженнях Рогачева, Барас [36] ми знайшли аналогічне співвідношення для розділення квазігомогенного і пульсуючого режиму у гетерогенній системі при зміні періоду неоднорідності (хоч критерій більш схожий на критерій займання, оскільки при оцінці часу перенесення тепла використовується формула для конвективного теплообміну подібно до формули (5.56)). Критерії стаціонарності фронту з робіт [37, 38] теж не дали адекватного опису. Можливою причиною таких розбіжностей стала, на нашу думку, відмінність моделей: ми додатково враховуємо ефективність системи, оскільки для шаруватих систем з великою початковою площею міжфазного інтерфейсу частка прореагованих компонентів може бути критичним параметром самопідтримання реакції. Подібний параметр частки прореагованих речовин враховано ще Я. Б. Зельдовичем у класичних роботах по теорії горіння в гіпотетичній суміші реагентів [20], де оцінюється швидкість реакції в залежності від частки прореагованих компонентів. Пізніше, у роботах різних авторів ці критерії часто використовуються, однак частка прореагованих компонентів явно не вводиться і не аналізується (за винятком припущень Штейнберга [38] і феноменологічних моделей у роботах Вейса для мультишаруватих наноперіодичних фолій [1,10,31]).

У роботі [39] А. Г. Мержанов розглядає необхідні й достатні умови для поширення хвилі горіння. Необхідні умови (адаптовані до наших позначень):

$$\beta_{comb} = \frac{k_B (c_p \rho \Omega T_0 + \Delta g)}{c_p \rho \Omega Q} \ll 1; \gamma_{comb} = \frac{k_B (c_p \rho \Omega T_0 + \Delta g)^2}{c_p \rho \Omega Q \Delta g} \ll 1,$$

де  $\beta_{comb}$  характеризує температурну чутливість швидкості реакції, а  $\gamma_{comb}$  – відношення ширини зони реакції до ширини прогрітої зони (загальноприйнятими є позначення  $\beta$ ,  $\gamma$  [20,36], але ми додали індекси, щоб не сплутати з фазами).

*Достатня умова* визначається співвідношенням між тепловиділенням у хвилі горіння і тепловими втратами у навколишнє середовище. Якщо температура з урахуванням тепловідведення  $T$ , то відношення зміни температури при тепловідведенні до температури фронту  $(T_f - T)/(T_f - T_0)$  має бути меншим деякого критичного значення. Величина критичного теплового виходу залежить від кінетичних, геометричних характеристик системи та теплофізичних властивостей, що визначають умови проведення експерименту.

Використовуючи закон Дюлонга-Пті  $c_p \rho \Omega = 3k_B$ , необхідні умови поширення хвилі горіння можна спростити:

$$\beta_{comb} = \frac{k_B (T_0 + \Delta g/3k_B)}{Q} = \frac{k_B T_f}{Q} \ll 1, \quad (5.59)$$

$$\gamma_{comb} = \frac{k_B (T_0 + \Delta g/3k_B) k_B (T_0 + \Delta g/3k_B)}{Q \Delta g} = \frac{k_B T_f}{Q} \frac{T_f}{T_f - T_0} \ll 1. \quad (5.60)$$

Очевидно, що різні режими перебігу реакції визначаються співвідношенням термодинамічних параметрів  $\Delta g$ ,  $Q$ ,  $f$  (температура фронту залежить від  $f$ ).

Подібно до коефіцієнта у правилі Вант-Гоффа (при підвищенні на кожні 10 градусів константа швидкості гомогенної реакції збільшується у 2÷4 рази) використаємо температурний коефіцієнт швидкості реакції  $s$  [40] з коефіцієнтом, пропорційним тепловому виходу реакції (адаптованим до позначень у наших моделях):  $s = \Delta g/3k_B \cdot \partial \ln V_f / \partial T_f$ . Використовуючи аналітичні вирази для температури (5.38) та швидкості (5.37), маємо параметр режиму поширення реакції:

$$s = \frac{\Delta g}{3k_B} \frac{\partial \ln V_f^{th}}{\partial T_f^{th}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta g}{3k_B T_f^{th}} \frac{Q}{k_B T_f^{th}} = \frac{1}{2} \frac{(T_f^{th} - T_0)}{T_f^{th}} \frac{Q}{k_B T_f^{th}} = \frac{1}{2\gamma_{comb}}. \quad (5.61)$$

Тобто врахування Ареніусовської залежності в швидкості реакції привело критерій Вант-Гоффа до однієї з необхідних умов поширення хвилі горіння.



Зазначимо, що Я. Б. Зельдович хоч явно не записує формулу у формі Вант-Гоффа, але вказує, що «стаціонарне горіння можливе лише при такій початковій температурі, при якій швидкість горіння становить не менше  $1/e$ » [41]. І ще зауважує, що «у газі стаціонарні режими не існують, а в конденсованій фазі існують теоретично, але нестійкі й тому нездійсненні».

У залежності від співвідношення теплового виходу реакції  $\Delta g$ , енергії активації дифузії  $Q$  і коефіцієнта ефективності  $f$  можуть спостерігатися різні режими поширення фронту реакції: стаціонарний, осциляційний синфазний, осциляційний з біфуркацією максимумів швидкості поширення фронту СВС, згасання реакції [42]. Переходи між різними режимами є неперервними без порогової поведінки. (Усталених назв режимів ми не відстежили, незважаючи на велику кількість робіт. Як правило, дослідження коливального режиму фронту пов'язують із неоднорідністю системи. Створено ряд гетерогенних моделей, в яких у структуру реагентів штучно закладено неоднорідність – вона й призводить до виникнення збурень. Наприклад, для порошкових систем у [37] аналізуються перехідний та естафетний режими, у [43,44] – дискретні, у [45] – квазістаціонарні і дискретні (або мигаючі))

Синфазні коливання (наприклад, на рис. 5.20 а при  $\Delta y_0 = 2$  нм) є гармонічними (синусоїдальними) з незначним відхиленням екстремумів від середнього значення швидкості.

При біфуркаційному розділенні піків (рис. 5.20 а при  $\Delta y_0 = 4$  нм) коливання швидкості мають експоненційну форму (різкі піки і плоскі плато біля мінімуму визначають затяжний стан депресії реакції) із значним відхиленням екстремумів від середнього значення і близькими до нуля мінімумами. Такий режим притаманний системам з дефіцитом тепловиділення (внаслідок або співвідношення  $\Delta g$  і  $Q$ , або малого коефіцієнта ефективності фолії  $f$ ). При посиленні/послабленні теплового дисбалансу період між імпульсами збільшується/зменшується, що призводить до виникнення/зникнення додаткових імпульсів (наприклад, при  $\Delta y_0 = 4$  нм на рис. 5.20). Таким чином, біфуркація осциляцій зумовлена зародженням нової неоднорідності внаслідок порушення стійкості теплового фронту. Оскільки парні імпульси мають різну потужність, то процес розділення/злиття піків може проходити із затримкою – у перехідних станах спостерігаються потрібні піки різної потужності.

Останній два режими виникають при зниженні характеристик фронту через малу ефективність прошарків фолії – значення лівого

схилу немонотонної залежності  $V_f^{NSS}(2l)$  (рис. 5.19). Якщо дефіцит тепла зумовлений лише зменшенням швидкості дифузійного росту фази при збільшенні періоду прошарків, то перерозподіл є рівномірним з виникнення періодичних осциляцій і при зменшенні амплітуди вироджується у стаціонарний режим.

Автоколивні режими можна описати й з точки зору критерію гасіння СВС-реакції. Якщо в процесі згасання реакції залишкового тепла вистачає для переходу до запалювання, то може виникнути нове збудження. На відміну від гасіння у такій ситуації не проявляється порогова поведінка: система може встигнути накопичити необхідне тепло при повільній реакції (повільній через зниження температури при згасанні). У результаті акумульоване тепло знову пришвидшує дифузійний процес і система переходить до активної фази.

Модель даного параграфу є ідеалізованою, оскільки не враховує тепловідведення та описує одну фазу, однак вона є прозорою для розуміння надзвичайно складних нелінійних процесів. Крім того, вона демонструє можливість автоколивних режимів навіть у системі без зовнішніх збурень як наслідок внутрішніх властивостей самої системи. Найближчими до представлених результатів є результати двостадійної реакції у конденсованому середовищі в режимі управління [46].

## 5.8. Обернена задача для одностадійної реакції

Очевидно, що в неізотермічних умовах СВС у наносферуватих системах можуть проявлятися розмірні ефекти й повинні відігравати важливу роль нерівноважні чинники, внаслідок яких можливі істотні відхилення від стандартної дифузійної теорії. Зокрема, проблема прогнозування швидкості й температури СВС полягає у тому, що основні параметри моделі ( $\Delta g$ ,  $D_0^W$ ,  $Q$ ) насправді є деякими ефективними значеннями, які можуть істотно відрізнитися від результатів ізотермічних квазірівноважних вимірювань через цілий ряд причин. Наприклад, нанесені прошарки знаходяться, як правило, у нерівноважному стані внаслідок особливостей самого процесу виготовлення (як вакансійне пересичення, параграф 5.3), тому реальні рушійні сили можуть бути більші розрахованих, наприклад, за даними CalPhaD. З іншого боку, якщо продукт реакції має менший розмір зерен ніж реагенти, то рушійна сила буде меншою, тому що частина енергії йтиме на створення додаткових меж. Також при СВС-реакції температура фронту змінюється на тисячу(і) градусів, а при різних температурах визначальними є різні дифузійні механізми – дифузія уздовж потрійних стиків зерен при низькій температурі, дифузія

уздовж меж зерен з відсмоктуванням в об'єм при підвищенні температури, дифузія в об'ємі при високих температурах. Тому в процесі локального розігріву при СВС параметри  $\Delta g$ ,  $D_0^W$ ,  $Q$  можуть істотно змінюватися від низьких значень при низьких температурах до високих значень при високих температурах. Виключаючи стадію старіння, для усього процесу СВС ми використовуємо наближення  $Q = const$ , вважаючи  $Q$  деякою ефективною усередненою енергією активації дифузії, ближчою до об'ємних значень (оскільки саме при підвищенні температури відбувається основний масообмін). Ще однією причиною може бути інерційність вакансійної підсистеми (параграф 5.3) та інерційність упорядкування фаз. Щільність системи джерел/стоків вакансій та її зміна у процесі синтезу може впливати на довжину вільного пробігу й час релаксації вакансій, істотно змінюючи коефіцієнт дифузії.

Перераховані причини можуть змінювати дифузійні й термодинамічні параметри в обох напрямках (зменшення/росту), тому надзвичайно важливо мати незалежний метод їх оцінки при відомій морфології та розмірах, без використання стандартних таблиць. У цьому параграфі ми пропонуємо розв'язок оберненої задачі: знаходження значень термодинамічного  $\Delta g$  і дифузійних  $D_0^W$ ,  $Q$  параметрів з експериментальних залежностей характеристик СВС від часу й температури старіння. При цьому середня концентрація двокомпонентної фолії відповідає одній з можливих фаз системи і фаза росте одностадійно.

### 5.8.1. Основні розрахункові співвідношення для оберненої задачі

Нагадаємо, що реакція можлива лише в частці періоду мультишару фолії  $2l - \Delta y_0$  (рис. 5.2), тому максимальний розігрів у фронті реакції з урахуванням ефективності фолії можна оцінити з формули (5.38) або навпаки, знаючи з експерименту температуру фронту  $T_f^{exp}$ , оцінити товщину прошарку  $\Delta y_0$ , де пройшло фазоутворення до початку СВС:

$$\Delta y_0 = 2l \left( 1 - \frac{T_f^{exp} - T_0}{\Delta g / 3k_B} \right). \quad (5.62)$$

З іншого боку, якщо при старінні дифузійний процес росту фази описується параболічним законом, то товщину зростаючого фазового прошарку  $\Delta y$  можна описати формулою (5.36) з часом старіння  $t_{ag}$ :

$$\Delta y_0^2 = \Delta y_{sput}^2 + \frac{2}{c(1-c)} D^W(T) t_{ag}. \quad (5.63)$$

Отже, знаючи час  $t_{ag}$  і температуру  $T_{ag}$  старіння фолії, можна оцінити товщину фази, що виросла, на момент ініціації СВС, розписавши  $D^W(T)$  за (5.2):

$$\Delta y_0(T_{ag}, t_{ag}) \approx \sqrt{\Delta y_{sput}^2 + \frac{2D_0^W}{c(1-c)} \frac{\Delta g}{k_B T_{ag}} \exp\left(-\frac{Q_{ag}}{k_B T_{ag}}\right) t_{ag}}. \quad (5.64)$$

Надалі обмежимося випадками, коли товщина фази, що виросла при старінні (відпалі), істотно перевищує початкову  $\Delta y_{sput}$ . Це можливо, коли фолії виготовляють при відносно низьких температурах з достатньою товщиною прошарків (достатньою для тривалого відпалу зі збереженням розумної ефективності фолії).

Оскільки старіння і СВС протікають при істотно відмінних температурах, то енергії активації можуть відрізнятися внаслідок реалізації різними механізмами дифузії (наприклад, старіння – зернограничним, а СВС – об'ємним). Тому в (5.64) під  $Q_{ag}$  ми розуміємо енергію активації низькотемпературної дифузії на відміну від  $Q$  у (5.37) для висотемпературної дифузії при СВС.

Якщо вдасться експериментально отримати значення температури фронту зразків при різних часах старіння, то, комбінуючи (5.62) і (5.63), можна перейти до апроксимаційної залежності температури фронту СВС від часу старіння фолії:

$$T_f^{\text{exp}}(t_{ag}) = k_{ag} \sqrt{t_{ag}} + b_{ag}, \quad (5.65)$$

де

$$k_{ag} = -\frac{1}{2l} \frac{\Delta g}{3k_B} \sqrt{\frac{2D_0^W}{c(1-c)} \frac{\Delta g}{k_B T_{ag}} \exp\left(-\frac{Q_{ag}}{k_B T_{ag}}\right)}, \quad (5.66)$$

$$b_{ag} = T_0 + \frac{\Delta g}{3k_B}. \quad (5.67)$$

З формули (5.67) можна оцінити значення термодинамічного стимулу

$$\Delta g = 3k_B (b_{ag} - T_0). \quad (5.68)$$

Використовуючи лінійну апроксимацію  $T_f^{\text{exp}}(t_{ag})$  при двох різних температурах старіння (відпалу), з відношення

$$\frac{k_{ag1}^2}{k_{ag2}^2} = \exp\left(-\frac{Q_{ag}}{k_B T_{ag1}} + \frac{Q_{ag}}{k_B T_{ag2}}\right) \frac{T_{ag2}}{T_{ag1}}$$

можна оцінити енергію активації дифузії ізотермічного низькотемпературного відпалу:

$$Q_{ag} = \frac{k_B T_{ag1} T_{ag2}}{T_{ag1} - T_{ag2}} \ln \left( \frac{k_{ag1}^2 T_{ag1}}{k_{ag2}^2 T_{ag2}} \right). \quad (5.69)$$

Знаючи  $\Delta g$  і  $Q_{ag}$ , можна використати формулу (5.66) для знаходження передекспоненційного множника Вагнерівського коефіцієнта дифузії, усереднивши його потім по двох температурах старіння:

$$D_0^W = \left( \frac{2l3k_B}{\Delta g} k_{ag} \right)^2 \frac{c(1-c)k_B T_{ag}}{2 \exp \left( -\frac{Q_{ag}}{k_B T_{ag}} \right) \Delta g}. \quad (5.70)$$

При проходженні СВС у стрічці фолії можна експериментально вимірювати не лише температуру, а й швидкість поширення фронту – в оберненій задачі можна використати ще дві залежності швидкості фронту  $V_f^{\text{exp}}(t_{ag})$  від часу старіння при двох різних температурах. Визначимо у формулі (5.37) товщину фаз до початку СВС-реакції  $\Delta u_0$  через експериментальну температуру фронту з формули (5.62) :

$$V_f^{\text{th}}(T_f^{\text{exp}}(t_{ag})) = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{a^2}{1 - \left(1 - \frac{T_f^{\text{exp}} - T_0}{\Delta g / 3k_B}\right)^2} \frac{2D_0^W}{c(1-c)} \frac{\Delta g}{Q} \exp \left( -\frac{Q}{k_B T_f^{\text{exp}}} \right)}. \quad (5.71)$$

Заздалегідь оцінивши параметри  $\Delta g$  і  $D_0^W$  по формулах (5.68), (5.70), мінімізуємо при зміні параметра  $Q$  розбіжність теоретичної  $V_f^{\text{th}}(T_f^{\text{exp}}(t_{ag}))$  й експериментальної  $V_f^{\text{exp}}(t_{ag})$  залежностей одночасно при двох температурах старіння – отриманий мінімум визначить енергію високотемпературної дифузії  $Q$ .

Таким чином, для оцінки необхідних параметрів необхідно мати експериментальні залежності температури  $T_f^{\text{exp}}(t_{ann})$  і швидкості  $V_f^{\text{exp}}(t_{ann})$  фронту реакції СВС при двох різних температурах старіння (відпалу) фолії  $T_{ag1}$  і  $T_{ag2}$ .

## 5.8.2. Техніка вимірювання температури та швидкості СВС

Для вимірювання швидкості поширення фронту реакції СВС і зміни температури у фіксованих точках фолії Я. Д. Королем було розроблено і виготовлено спеціальний фотоелектричний пристрій з двома компланарними щілинами *slot1* і *slot2* з фільтрами *f1* і *f2*,

розташованими перпендикулярно робочій площині на відстані 32 мм одна від одної (рис. 5.21 а). Стрічка фолії 6 x 55 мм розміщували паралельно передній площині пристрою і притискали до стінки керамічної перфорованої пластини з нульовим зусиллям, що забезпечувало умови практично вільного «горіння».

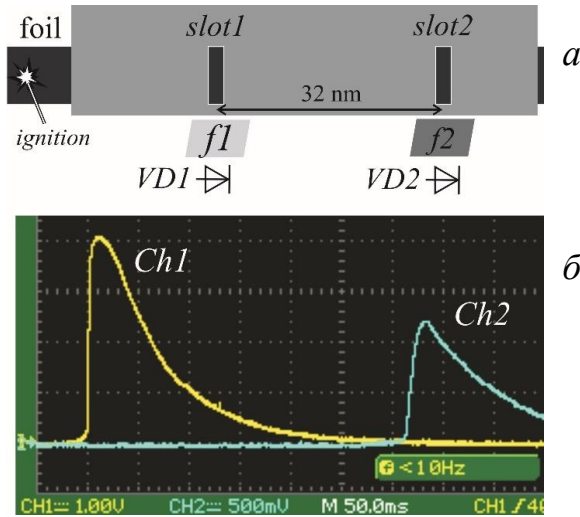


Рис. 5.21. Фотоелектрична схема пристрою для вимірювання температури та швидкості СВС-фронту (а) і типова осцилограма сигналів фотодіодів (б).

Ініціацію реакції (підпал) реалізували торканням ніхромової нитки температурою близько 1073 К до зразка фолії кімнатної температури ( $T_0 = 300$  К).

При проходженні перед щілинами світної області СВС-фронту швидкодіючі PIN-фотодіоди  $VD1$  і  $VD2$ , під'єднані за схемою трансімпедансного підсилення, формували по двох каналах  $Ch1$  і  $Ch2$  електричні сигнали, які після масштабуючого неінвертуючого підсилювача поступали на входи двоканального цифрового осцилографа (рис. 5.21 б). Запуск осцилографа в режимі однофазової розгортки виконувався сигналом першого каналу  $Ch1$ . Швидкість і температуру фронту обчислювали за двома каналами.

Температуру вимірювали за принципом спектральної пірометрії з використанням попереднього калібрування:  $T_{Ch1} = 824.3 \cdot U_{Ch1}^{0.244}$   
 $T_{Ch2} = 1052.9 \cdot U_{Ch2}^{0.221}$  (при  $T > 500$  К).

Форма часових залежностей тепловиділення (рис. 5.21 б) співпадає з іншими експериментальними роботами для шаруватих систем Al|Ni [38].

### 5.8.3. Аналіз експериментальних залежностей температури і швидкості фронту від часу старіння

Перевіримо запропонований підхід на конкретній системі. Ми використали мультишарувату фолью Ni + 33,7 ваг% Al (середня концентрація  $c = 0.5$ ) товщиною  $H = 48$  мкм з періодом мультишару  $4l = 500$  нм. Коефіцієнт температуропровідності  $a^2 = 7.42 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>. Проаналізуємо пробні залежності  $T_f^{\text{exp}}(t_{ag})$  і  $V_f^{\text{exp}}(t_{ag})$  при температурах старіння  $T_{ag1} = 523$  К і  $T_{ag2} = 573$  К та оцінимо коректність використання припущення про параболічний ріст фази.

На рис. 5.22 а представлено експериментально виміряні температури і швидкості СВС при різних часах старіння (що відповідають різній початковій товщині фази). Як бачимо, існує, принаймні, два інтервали з різною поведінкою – злам на залежностях обох характеристик відповідає одному й тому ж часу старіння (відпалу).

На рис. 5.22 б з часовою шкалою через  $\sqrt{t_{ag}}$  видно, що різкому падінню швидкості на початковому етапі відповідає незначна зміна температури. Подібну аномально швидку дифузію спостерігали інші автори в сильно нерівноважних нанокристалічних структурах (принаймні впродовж певного часу після їх виготовлення). Існують два найочевидніші пояснення такої поведінки: (1) нанокристалічні системи містять багато міжзеренних меж та їх потрійних стиків, кількість яких зменшується у процесі росту зерен, що веде до зменшення легких дифузійних шляхів [47]; (2) самі міжзеренні межі (наприклад, після сильної пластичної деформації) можуть бути сильно нерівноважними (мати додаткову енергію і додатковий об'єм); релаксація таких меж веде до зниження цього об'єму (й енергії) та ускладнення дифузії (зростання енергії активації). Інша можлива причина зміни закону росту фази – її двостадійність: спочатку нуклеація й латеральне розростання острівків уздовж інтерфейсу, а потім утворення суцільного фазового прошарку – нормальний ріст [48]. Проте, як буде показано нижче у даному параграфі, вже у процесі виготовлення фольї при кімнатній або вищій температурі на інтерфейсі прошарків чистих компонентів утворюється фазовий прошарок  $\Delta y_{\text{sput}}$  близько 5-10 нм. Це означає, що перед старінням існує початкова стадія. Більше того, згідно з недавніми даними [49], послідовність фазоутворення при СВС у системі Ni|Al проходить три стадії: перша – відносно повільний латеральний ріст  $Al_3Ni_1$ , друга – швидкий нормальний ріст цієї фази до повного вичерпання алюмінію, третя – швидке утворення кінцевого

продукту реакції  $Al_1Ni_1$ . Дійсно, низькотемпературна фаза  $Al_3Ni_1$  має меншу рушійну силу, тому різні закони зміни температури від часу старіння (рис. 5.22 б) можуть відповідати одному й тому ж параболічному закону росту фази  $\Delta y_0 \sim const \Delta g \sqrt{t_{ag}}$  (рис. 5.23 а). Тому одним з варіантів розвитку цієї задачі є перехід до опису двостадійної реакції, представленої у параграфі 5.9.

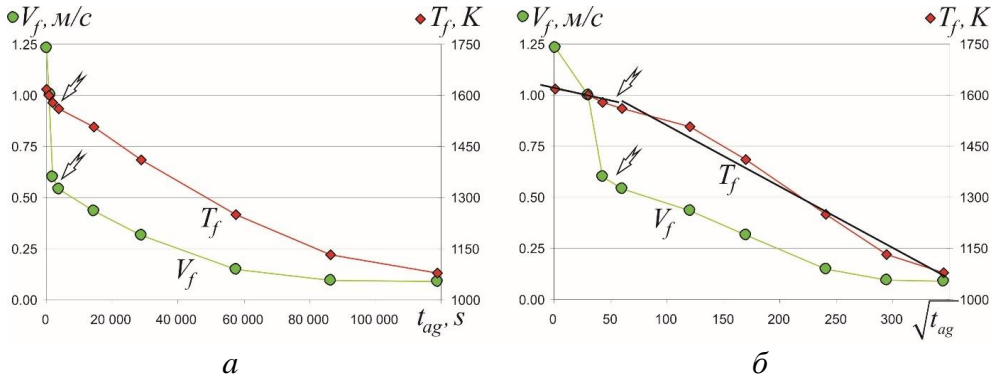


Рис. 5.22. Залежності швидкості  $T_f^{exp}$  і температури  $V_f^{exp}$  від часу старіння  $t_{ag}$  (а) і кореня квадратного часу старіння  $\sqrt{t_{ag}}$  (б) при температурі старіння  $T_{ag1}$ .

#### 5.8.4. Вплив вакансійної підсистеми на ріст початкового прошарку фази

Є ще, принаймні, одна можлива причина зламу на залежності швидкості СВС при майже постійній температурі фронту: у початковий момент старіння фольга має високу концентрацію нерівноважних вакансій, згенерованих у процесі напилення (і, зважаючи на метод приготування фольги, ця причина, можливо, є найголовнішою). Реакційну дифузію впродовж старіння супроводжує швидка анігіляція надлишку вакансій внаслідок їх зникнення на вакансійних стоках. Цей процес практично не змінює рушійну силу реакції, але різко знижує коефіцієнт дифузії. Впродовж першої стадії старіння множник  $c_v(\tilde{x})/c_v^{eq}(T(\tilde{x}))$  у формулі (5.18) різко зменшується без істотного росту фазового прошарку і відповідного зменшення температури фронту.

Таким чином, закон росту фази в процесі старіння може мінятися не лише від товщини фази, але й від ступеню вакансійного пересичення і часу релаксації вакансій  $\tau_v$ . Ми провели нескладний аналіз впливу концентрації нерівноважних вакансій на ріст фази,



враховуючи, що велике вакансійне пересичення веде до нелінійності релаксаційного кінетичного рівняння:

$$\begin{cases} \frac{d\Delta y^2}{dt} = \frac{2}{c(1-c)} D^w \frac{c_V}{c_V^{eq}} \\ \frac{dc_V}{dt} = -\frac{c_V}{\tau_V} \ln \frac{c_V}{c_V^{eq}} \end{cases} \quad (5.72)$$

Друге рівняння введено спеціально для врахування можливого великого вакансійного пересичення і ґрунтується на положенні Онзагера, що швидкість процесу пропорційна відхиленню хімічного потенціалу від рівноважного значення. Коефіцієнт Онзагера пропорційний концентрації нерівноважних вакансій  $\mu_V - \mu_V^{eq} = k_B T \ln(c_V/c_V^{eq})$ . Це рівняння при малому пересиченні вакансіями можна привести до  $dc_V/dt = -(c_V - c_V^{eq})/\tau_V$  (стандартне релаксаційне наближення). Наявність аналітичного розв'язку  $c_V(t) = c_V^{eq} (c_{V0}/c_V^{eq})^{\exp(-t/\tau_V)}$  другого рівняння (5.72) дозволяє звести систему (5.72) до єдиного рівняння росту фази:

$$\frac{d\Delta y^2}{dt} = \frac{2}{c(1-c)} D^w \left( \frac{c_{V0}}{c_V^{eq}} \right)^{\exp\left(-\frac{t}{\tau_V}\right)} \quad (5.73)$$

Еволюцію росту фази у часі можна розділити на три стадії:

- I (час, менший часу релаксації вакансій  $t < \tau_V$ ) – параболічний закон росту з показником  $r \sim 0.5$ ;
- II ( $\tau_V < t < \tau_V c_{V0}/c_V^{eq}$ ) – призупинення росту фази  $r \sim 0$ ;
- III ( $\tau_V c_{V0}/c_V^{eq} < t$ ) – знову параболічний ріст з  $r \sim 0.5$ .

На рис. 5.23 б представлено чисельний розв'язок (5.73) для двох різних температур. Осі рис. 5.23 відповідають натуральним логарифмам «неефективності» фолії  $\Delta y/2l = 1 - f$  і часу відпалу  $t_{ag}$ :

$$\ln(1 - f) = \ln \left( \frac{\Delta y_0(T_{ag}, t_{ag})}{2l} \right) \sim r \ln(t_{ag}) + const. \quad (5.74)$$

Експериментально складно оцінити початкове вакансійне пересичення і час релаксації вакансій, тому ми спробували їх підігнати шляхом порівняння розв'язку рівняння (5.74) і залежності  $\Delta y_0^{\text{th}}(T_f^{\text{exp}}, \Delta g)$ , яку позначено точками на рис. 5.23 б. При цьому величини параметрів  $D_0^w$ ,  $Q$  і  $\Delta g$  були визначені із оберненої задачі, алгоритм якої запропоновано вище. Зазначимо, що величину рушійної

сили  $\Delta g$  знайдено з лінійної апроксимації (5.65) і вона може виявитися заниженою внаслідок нехтування прошарком фази  $\Delta u_{spnt}$ , що виросла при виготовленні.

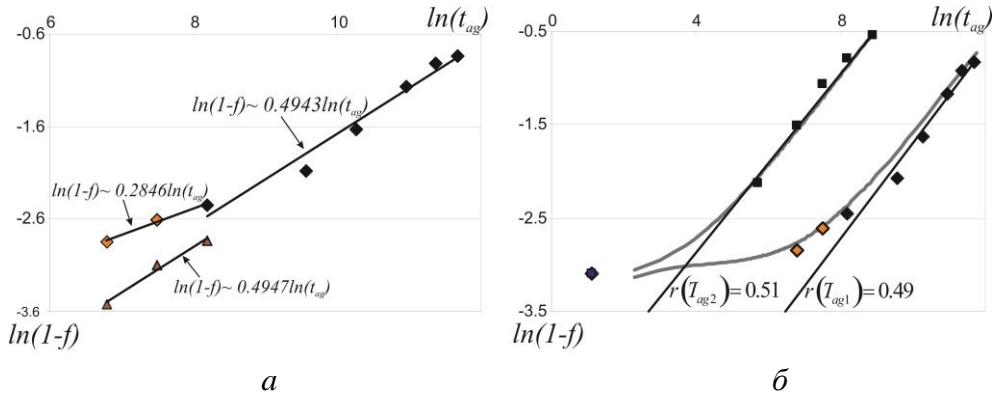


Рис 5.23. Зміна закону росту фази  $\ln(1-f) \sim r \ln(t_{ag}) + const$  :

*a* – з оцінки товщини фази через значення  $T_f^{exp}(T_{ag1})$

при  $\Delta g = 5.72 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом (ромби),

при  $\Delta g = 5.55 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом (трикутники);

зафарбовані ромби використано для розв'язку оберненої задачі як такі, що потрапляють в область параболічного росту;

*б* – за аналітичною оцінкою (5.73) з  $c_V^{eq} = 10^{-8}$ ,  $c_{V0}/c_V^{eq} = 400$ ,  $\tau_V = 20$  с,

$\Delta g = 5.72 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом,  $D_0^W = 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $Q_{ag} = 2.78 \cdot 10^{-19}$  Дж

при двох температурах старіння ( $T_{ag1}$  з рис. 5.23 *a*,  $T_{ag2}$  – квадрати).

Таким чином, кінетика фазоутворення дозволяє оцінити характеристики (величину і час релаксації) вакансійного пересичення.

Співвідношення температур відпалу визначало співвідношення рівноважних концентрацій і часу релаксації вакансій ( $E_V^{migr} \approx E_V^{form} \approx Q_{ag}/2$ ):

$$\frac{c_V^{eq}(T_{ag1})}{c_V^{eq}(T_{ag2})} = e^{-\frac{E_V^{form}}{k_B} \left( \frac{1}{T_{ag1}} - \frac{1}{T_{ag2}} \right)}, \quad \frac{\tau_V(T_{ag1})}{\tau_V(T_{ag2})} = e^{-\frac{E_V^{migr}}{k_B} \left( \frac{1}{T_{ag2}} - \frac{1}{T_{ag1}} \right)}.$$

Отже, використовувати лінійну апроксимацію  $T_f^{exp}(\sqrt{t_{ag}})$  коректно після тривалого відпалу, коли ріст фази стає параболічним  $\Delta u^2 \sim t_{ag}$ , а множник  $c_V/c_V^{eq}$  в ефективному коефіцієнті дифузії прямує до одиниці.

### 5.8.5. Оцінка термодинамічного стимулу та коефіцієнта дифузії

У результаті використання алгоритму оберненої задачі із самоузгодженою перевіркою лінійності залежності  $\Delta y_0^2(t_{ann})|_{\Delta g}$  було отримано шукані значення термодинамічного стимулу  $\Delta g = 5.85 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом і дифузійні параметри  $D_0^W = 8.92 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $Q_{ag} = 2.59 \cdot 10^{-19}$  Дж. Значення енергії активації при СВС-реакції були отримані, як вказано вище, з двох залежностей швидкості фронту від часу старіння при двох різних температурах старіння. Результати виявилися близькими між собою і близькими до енергії активації старіння:  $Q|_{T_{ag}=523K} = 2.88 \cdot 10^{-19}$  Дж і  $Q|_{T_{ag}=573K} = 2.75 \cdot 10^{-19}$  Дж (надалі використовується мінімізація одночасно по двох залежностях старіння  $Q = 2.83 \cdot 10^{-19}$  Дж).

Знайдені дифузійні параметри менші за аналогічні характеристики в роботі [1]:  $Q$  на 5%,  $D_0^W$  на порядок більші. Термодинамічний стимул для росту фази  $Al_1Ni_1$  виявився заниженим на  $22 \div 42$  % –  $7.37 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом у [1], Дж у [6], а для росту фази  $Al_3Ni_1$  дещо завищеним ( $9.76 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом [6]). Можна виділити наступні можливі причини неспівпадіння:

- 1) добре відомо, що при зменшенні розмірів нижче 100 нм проявляються розмірні ефекти як для частинок, так і для плівок; зокрема, істотно знижується температура плавлення. Оскільки енергія активації дифузії, зазвичай, корелює з температурою плавлення  $T_{melt}$  (для чистих ГЦК-металів  $18k_B T_{melt}$ ), то енергія активації повинна зменшуватися. Стосовно термодинамічного стимулу, то він може зменшуватися, наприклад, при перетворенні неупорядкованого розчину на нанозернисту плівку ІМС завдяки великій щільності меж зерен;
- 2) у формулах для тепловиділення і для Вагнерівського коефіцієнта дифузії повинні використовуватися різні термодинамічні стимули: ентальпія утворення для розрахунку тепловиділення і вільна енергія утворення для розрахунку інтегрального Вагнерівського коефіцієнта дифузії – їх відмінність ( $T\Delta S$ ) для фази  $Ni_1Al_1$  при високих температурах становить  $10 \div 15$  % [50];
- 3) реакція СВС протікає у кілька стадій, починаючи, можливо, з утворення неупорядкованої фази (аморфного прошарку або метастабільної рідини). Частина енергії при цьому може йти на плавлення (розупорядкування) і призводити до зниження

фінальної температури, яка і слугує основним параметром при визначенні термодинамічного стимулу;

- 4) в оберненій задачі ми використовуємо зістарені фолії, які ще мають достатню ефективність для ініціації СВС; рентгенівський аналіз показав ріст фази  $Al_3Ni_1$  і при великому часі старіння появу фази  $Al_1Ni_1$ , тобто при ізотермічному відпалі ще не відбулося утворення кінцевого продукту фазоутворення або прошарок фази не охоплює товщину всього бінарного прошарку – таким чином ми визначили термодинамічний стимул росту фази  $Al_3Ni_1$  і часткового росту фази  $Al_1Ni_1$ . Тобто початковий прошарок росте як фаза  $Al_3Ni_1$ , що відповідає загальновідомому факту послідовності росту фаз у системі  $Al|Ni$  при ізотермічному відпалі (спочатку росте фаза  $Al_3Ni_1$  і лише після вичерпання одного з чистих компонентів починає рости фаза  $Al_1Ni_1$  або  $Al_3Ni_2$  [3, 50]). Коректний опис двостадійної реакції буде представлено у параграфі 5.9. Хоч можливий варіант використання одностадійного алгоритму оберненої задачі: для визначення параметрів першої стадії підібрати фолію за принципом інкрементальної пари [51], щоб перша фаза співпала з першою фазою після реакції; для оцінки характеристик другої фази урахувати вже відому інформацію про першу фазу згідно з формулами (5.42), (5.43).

### 5.8.6. Урахування зовнішнього тепловідведення

Враховуючи попередній теоретичний опис, залежність температури фронту від часу старіння повинна монотонно зменшуватися – фактично, згідно з формулою (5.65), з від'ємним коефіцієнтом перед коренем квадратним від часу старіння. Фізична причина такої поведінки – лінійна залежність температури фронту (5.38) від товщини прошарку  $\Delta y_0(T_{ag}, t_{ag})$ . Проте, таке передбачення суперечить реальному експерименту – починаючи з деякого критичного часу старіння ініціація СВС стає неможливою. Причиною гасіння СВС є тепловіддача (тепловідведення навколишнім середовищем), яка перевищує виділення тепла при реакції, починаючи з певної порогової товщини  $\Delta y_0(T_{ag}, t_{ag})$ .

Для урахування теплопередачі використаємо підхід, представлений у параграфі 5.6, для визначення порогу горіння/гасіння СВС-реакції за наявності зовнішніх тепловідвідних пластин. Тепловий потік  $\alpha(T_f - T_0)2S$  через два інтерфейси в середовище з фіксованою

температурою  $T_0$  з коефіцієнтом теплопередачі  $\alpha$  з одиничної площі  $S$  фолії завтовшки  $H$  і шириною  $W$  можна перерахувати в зміну температури на одиницю атомного об'єму  $\Omega$ :

$$\frac{\alpha(T_f - T_0)2S}{3k_B SH/\Omega}. \quad (5.75)$$

Якщо врахувати цю тепловіддачу в рівнянні теплопровідності із заміною  $\frac{\partial T}{\partial t} = -\Upsilon_f \frac{\partial T}{\partial x}$  (поширення фронту стаціонарне згідно з П5.1 (пункт 5.2.1)), то

$$-\Upsilon_f \frac{\partial T}{\partial x} - a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{\alpha(T_f - T_0)2S}{3k_B SH/\Omega}, \quad (5.76)$$

де  $\Upsilon_f$ ,  $T_f$  позначення швидкості і температури фронту з урахуванням

теплопередачі. Маємо два корені  $-\frac{\Upsilon_f}{2a^2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Upsilon_f}{2a^2}\right)^2 + \frac{2\alpha\Omega}{3k_B a^2 H}}$

характеристичного рівняння, з яких для випадку тепловідведення фізичним є корінь із «мінусом»:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\left(\frac{\Upsilon_f}{2a^2} + \sqrt{\left(\frac{\Upsilon_f}{2a^2}\right)^2 + \frac{2\alpha\Omega}{3k_B a^2 H}}\right) T. \quad (5.77)$$

За аналітичною формулою для швидкості фронту (5.37), отримаємо модифікований вираз для швидкості фронту з урахуванням теплопередачі:

$$\Upsilon_f^2 + \sqrt{\Upsilon_f^4 + \frac{2\alpha\Omega}{3k_B H} 4a^2 \Upsilon_f^2} = 2 \frac{a^2}{(2l)^2 - \Delta y_0^2} \frac{2D_0^W}{c(1-c)} \frac{\Delta g}{Q} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_f}\right). \quad (5.78)$$

Зазначимо, що вираз у правій частині відповідає подвоєному квадрату швидкості фронту (5.37) без урахування теплопередачі. Проте під експоненту входить температура фронту із врахованою теплопередачею  $T_f$ .

Шляхом нескладних перетворень маємо:

$$\Upsilon_f = V_f(T_f) \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\alpha\Omega}{3k_B H} \frac{a^2}{V_f^2(T_f)}}}. \quad (5.79)$$

Таким чином, урахування теплопередачі призводить до виникнення поправочного множника у формулі швидкості (5.37), який визначається відношенням часу повного заростання прошарку фазою

$\tau_{reaction} = a^2/V_f^2(T_f)$  до часу тепловідведення  $\tau_{transfer} = 3k_B H / (2\alpha\Omega)$ .  
 Перехід значення цього відношення  $\tau_{reaction}/\tau_{transfer}$  через одиницю співпадає з різкою зміною характеристик фронту – тому умову  $\tau_{reaction}/\tau_{transfer} > 1$  можна вважати критерієм гасіння СВС-реакції (рис. 5.24).

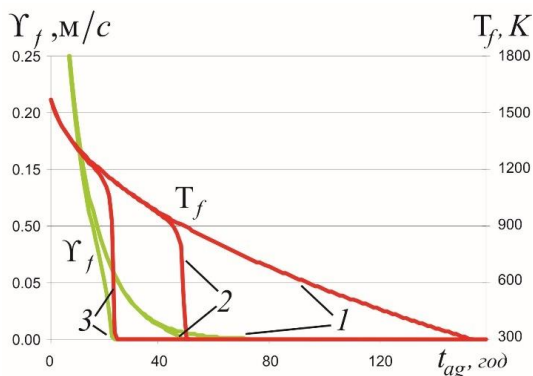


Рис. 5.24. Залежності швидкості  $\Upsilon_f(t_{ag})$  і температури  $T_f(t_{ag})$  фронту від часу старіння  $t_{ag}$  при  $T_{ag} = 523$  K і коефіцієнтах теплопередачі  $\alpha = 0, 5.6, 560$  Вт/(м<sup>2</sup>К) для 1, 2, 3.

Для перевизначення температури фронту врахуємо у формулі (5.42) зміну температури (5.38) при теплопередачі за час проходження фронту  $a^2/\Upsilon_f^2$ :

$$T_f - T_0 = \frac{\Delta g}{3k_B} \left(1 - \frac{\Delta y_0}{2l}\right) - \int_0^{a^2/\Upsilon_f^2} \frac{2\alpha(T - T_0)\Omega}{3k_B H} dt = \quad (5.80)$$

$$= \frac{\Delta g}{3k_B} \left(1 - \frac{\Delta y_0}{2l}\right) - \frac{2\alpha(T_f - T_0)\Omega}{2 \cdot 3k_B H} \frac{a^2}{\Upsilon_f^2}$$

Тоді у виразі температури фронту виникне поправочний множник з різкішою залежністю від швидкості фронту без теплопередачі, ніж для  $\Upsilon_f$ :

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta g}{3k_B} \left(1 - \frac{\Delta y_0}{2l}\right) \frac{1}{1 + \frac{\alpha\Omega}{3k_B H} \frac{a^2}{V_f^2(T_f)} + \left(\frac{\alpha\Omega}{3k_B H} \frac{a^2}{V_f^2(T_f)}\right)^2}. \quad (5.81)$$

Очевидно, що знаходження значень  $\Upsilon_f$ ,  $T_f$  можливе за самоузгодженою ітераційною процедурою.

Використовуючи формули (5.79) і (5.81) при визначенні з оберненої задачі константах  $\Delta g$ ,  $D_0^W$  і  $Q$  можна прогнозувати швидкість і температуру фронту при заданих температурі  $T_{ag}$  і часі  $t_{ag}$  старіння. Ми перевірили відповідність прогнозованої залежності й експериментальних точок, які було використано для розв'язування оберненої задачі (рис. 5.25).

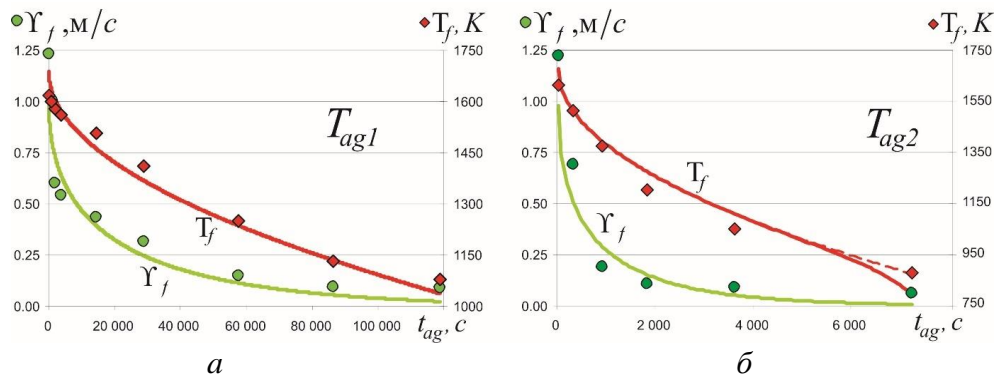


Рис. 5.25. Залежності швидкості  $\Upsilon_f(t_{ag})$  і температури  $T_f(t_{ag})$  фронту від часу старіння  $t_{ag}$  при температурах старіння  $T_{ag1} = 523$  K (а) і  $T_{ag2} = 573$  K (б). Пунктирна лінія відповідає параметрам СВС-фронту без урахування теплопередачі.  $\alpha = 5.6$  Вт/(м<sup>2</sup>К).

Зазначимо, що при експериментальному вимірюванні швидкості та температури фронту після старіння впродовж 7200 с при  $T_{ag2} = 573$  K ми мали проблеми з ініціацією СВС, що вказує на близькість порогу горіння/гасіння. Тому при повторному підпалі в результаті підведення додаткового тепла експериментально виміряна температура  $T_f^{exp}(t_{ag} = 7200 \text{ с})$  відповідає залежності без теплопередачі  $T_f(t_{ag})$  (пунктирна лінія на рис. 5.25 б).

Додатково для перевірки було проведено порівняння передбачених та експериментально виміряних залежностей температури і швидкості при температурі старіння  $T_{ag3}$ , яку ми не використовували при розв'язку оберненої задачі (рис. 5.26).

Оскільки на експериментальні вимірювання впливали теплові втрати, необхідно скоригувати експериментальні значення  $V_f^{exp}$  і  $T_f^{exp}$  у формулах оберненої задачі без теплових втрат. А саме

$$\left( T_f^{\text{exp}}(t_{ag}) - T_0 \right) \left( 1 + \frac{\alpha \Omega}{3k_B H} \frac{a^2}{\left( V_f^{\text{exp}}(t_{ag}) \right)^2} + \left( \frac{\alpha \Omega}{3k_B H} \frac{a^2}{\left( V_f^{\text{exp}}(t_{ag}) \right)^2} \right)^2 \right) + T_0 = k_{ag} \sqrt{t_{ag}} + b_{ag}, \quad (5.82)$$

$$V_f^{\text{th}}(T_f^{\text{exp}}(t_{ag})) = v_f(T_f^{\text{exp}}(t_{ag})) \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\alpha \Omega}{3k_B H} \frac{a^2}{v_f^2(T_f^{\text{exp}}(t_{ag}))}}}, \quad (5.83)$$

$$\text{де } v_f = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{a^2}{1 - \left( 1 - \frac{T_f^{\text{exp}} - T_0}{\Delta g / 3k_B} \right)^2} \frac{2D_0^W}{c(1-c)} \frac{\Delta g}{Q} \exp\left( -\frac{Q}{k_B T_f^{\text{exp}}} \right)}.$$

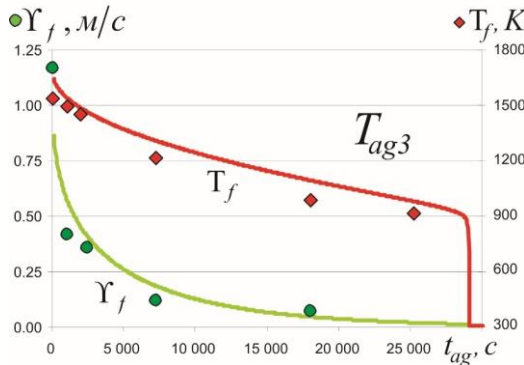


Рис. 5.26. Залежності швидкості  $Y_f(t_{ag})$  і температури  $T_f(t_{ag})$  фронту від часу старіння  $t_{ag}$  при температурі старіння  $T_{ag3} = 548 \text{ K}$ ,  $\alpha = 5.6 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{K})$ .

Надалі в основному алгоритмі замість формул (5.65) і (5.71) було використано формули (5.82) і (5.83). Зазначимо, що фактично теплові втрати стають важливими тільки при наближенні до порогу горіння/гасіння ( $\tau_{\text{reaction}}/\tau_{\text{transfer}} \rightarrow 1$ ). Природно, що для більшості реальних експериментальних вимірювань  $T_f^{\text{exp}}(t_{ag})$  і  $V_f^{\text{exp}}(t_{ag})$  поріг є достатньо далеким, тому теплові втрати можуть бути не такими важливими (рис. 5.24 при малих  $t_{ag}$ ). Однак при прогнозуванні температури і швидкості СВС-фронту (пряма задача) урахування тепловіддачі є критичним.



## 5.9. Обернена задача для багатостадійної реакції

Як показали наступні експерименти, зміна закону зменшення температури і швидкості фронту від часу старіння (рис. 5.22) є не виключенням, а швидше правилом, і спостерігається для різних фолій у формі зламів та різких перепадів, причому не обов'язково на початковій стадії. Тому не можна пояснення обмежувати лише наявністю вакансійного пересичення, яке детально проаналізовано у пункті 5.8.4. Причинами зміни законів фазоутворення і, як наслідок, результуючого тепловиділення можуть бути послідовний ріст декількох фаз і/або зміна механізму їх росту, поліморфні перетворення тощо.

Тому в цьому параграфі розглянуто можливість використання підходу оберненої задачі при одностадійній реакції (параграф 5.8) для оцінки характеристик фронту багатостадійної (детально двостадійної) СВС-реакції. При цьому супутно проаналізовано можливість використання такого підходу для виявлення активаційних і безактиваційних процесів у мультишаруватій фолії, метастабільних фаз, послідовності фазоутворення, яка може відрізнитися від стандартного фазоутворення у макрозразках [52], а також оцінки термодинамічних стимулів і дифузійних параметрів. Безумовно, для ідентифікації виявлених фаз необхідно додатково проводити комплексний дифракційний, спектральний аналіз, ДСК, але для виявлення таких особливих режимів можна використовувати відхилення залежності  $T_f(\sqrt{t_{ag}})$  від передбачених теорією.

### 5.9.1. Стадійність і багатофазність СВС-реакції

Під стадійністю реакції в цьому контексті ми розуміємо можливість розділення процесу реакційної дифузії в бінарному прошарку фолії при ізотермічному відпалі на декілька послідовних незалежних етапів. На кожному з етапів ріст фази описується за параболічним законом, про що свідчить лінійна залежність температури фронту від кореня квадратного часу формування окремої  $S$ -ої стадії  $T_f \sim -\sqrt{t_{ag} - t_{ag}^{(S)-(S-1)}}$ , де  $t_{ag}^{(S)-(S-1)}$  – момент переходу між стадіями  $S-1$  і  $S$ .

Фазоутворення в бінарному прошарку фолії відбувається в результаті двох послідовних процесів: старіння (ізотермічного відпалу) і СВС-реакції. Якщо при цьому утворюються декілька послідовних ІМС фаз, то залежно від часу старіння вони можуть повністю або частково формуватися при старінні або СВС (рис. 5.27).

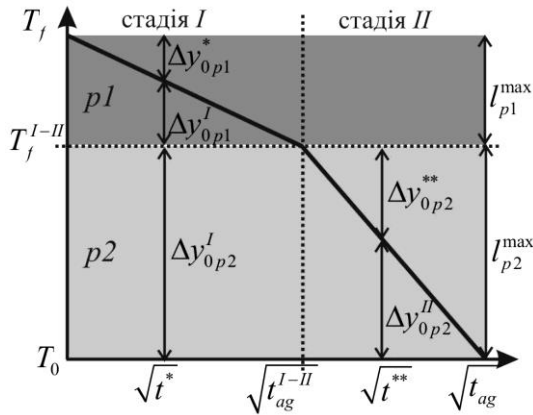


Рис. 5.27. Схема зміни температури фронту при послідовному утворенні двох фаз залежно від розділення стадій фазоутворення між ізотермічним відпалом і СВС. Розділення фазоутворення на окремі стадії визначається в момент  $t_{ag}^{I-II}$  при зміні нахилу залежності  $T_f(\sqrt{t_{ag}})$ .

Наприклад, якщо на момент старіння  $t^*$  частково виросла перша фаза  $p1$  до товщини  $\Delta y_{0,p1}^*$ , то при СВС буде завершено її ріст  $\Delta y_{0,p1}^I = l_{p1}^{max} - \Delta y_{0,p1}^*$  і реалізовано ріст другої фази  $p2$  до максимальної (визначеної середньою концентрацією мультишару та стехіометрією фази  $A_1B_1$ ) товщини  $\Delta y_{0,p2}^I = l_{p2}^{max}$ . При подальшому рості фази  $\Delta y_{0,p1}^*$  у процесі старіння залишатиметься все менше прошарку для росту при СВС, що знизить температуру фронту  $T_f$ . При досягненні  $\Delta y_{0,p1}^*$  максимальної товщини  $l_{p1}^{max}$  почне рости друга фаза з іншою швидкістю, що призведе до зламу на температурній залежності (на рис. 5.27) і переходу до наступної стадії. На цій стадії II у процесі старіння повністю сформується перша фаза й частково друга. Вклад у температуру СВС-фронту дасть тільки друга фаза  $\Delta y_{0,p2}^{II} = l_{p2}^{max} - \Delta y_{0,p2}^{**}$ .

Для реалізації запропонованої ідеї необхідно мати експериментальну залежність температури СВС-фронту  $T_f^{exp}$  у зразках з різним часом попереднього відпалу  $t_{ag}$  при температурі  $T_{ag}$  (рис. 5.28). Методика описана у пункті 5.8.2.

### Визначення об'ємних часток фаз при заданій стехіометрії

У попередніх моделях для спрощення математичних викладок використовувалося припущення про рівність прошарків у бінарній



випадках вичерпання однієї з фаз для формування нової стехіометрії  $c_{pi}$ :

$$l_{pi}^{\max} = \min \left\{ \begin{array}{l} l_{li} (\omega_{ri} - \omega_{li}) / (\omega_{ri} - \omega_{pi}) \\ l_{ri} (\omega_{ri} - \omega_{li}) / (\omega_{pi} - \omega_{li}) \end{array} \right\}, \quad (5.87)$$

де верхній з виразів описує випадок повного вичерпання лівої фази, а нижній – правої. При близьких атомних об'ємах компонентів А і В (5.87):

$$l_{pi}^{\max} = \min \left\{ \begin{array}{l} l_{li} (c_{ri} - c_{li}) / (c_{ri} - c_{pi}) \\ l_{ri} (c_{ri} - c_{li}) / (c_{pi} - c_{li}) \end{array} \right\}.$$

Забезпечити тепловиділення і, відповідно, зміну температури  $T_f$  при СВС може лише та частина півперіоду фолії, що не прореагувала при старінні. Вона визначається коефіцієнтом ефективності фолії на  $pi$ -ій стадії фазоутворення:

$$f_{pi} = 1 - \Delta y_{0pi} / l_{pi}^{\max}. \quad (5.88)$$

Кількість тепла, що виділяється при СВС в процесі утворення  $pi$ -ої фази завтовшки  $l_{pi}^{\max}$  з ефективністю  $f_{pi}$ , витрачається на прогрів півперіоду фолії  $d/2$ . Отже, зміна температури фронту реакції  $T_f$  в процесі росту  $pi$ -ої фази залежить від співвідношення цих товщин:

$$\Delta T_f^{pi} = \frac{\Delta g_{pi}}{3k_B} \frac{l_{pi}^{\max}}{d/2} f_{pi}. \quad (5.89)$$

### 5.9.2. Обернена задача для двостадійної реакції

Для спрощення викладу спочатку розглянемо двостадійну реакцію.

На температуру фронту СВС другої стадії II впливає лише тепловиділення від формування прошарку другої фази товщиною  $l_{p2}^{\max} - \Delta y_{0p2}$  (рис. 5.27). На першій стадії I окрім формування ефективного прошарку  $l_{p1}^{\max} - \Delta y_{0p1}$  першої фази необхідно враховувати повне тепловиділення від формування другої фази завтовшки  $l_{p2}^{\max}$ . Таким чином, формула (5.38) для кожної із стадій реакції матиме вид (індекси римськими цифрами у номерах формул позначають стадії):

$$T_f^{II} = T_0 + \Delta T_f^{p2} f_{p2} = T_0 + \frac{\Delta g_{p2}}{3k_B} \frac{l_{p2}^{\max}}{d/2} f_{p2}, \quad (5.90 II)$$

$$T_f^I = T_0 + \Delta T_f^{p1} f_{p1} + \Delta T_f^{p2} = T_0 + \frac{\Delta g_{p1} l_{p1}^{\max}}{3k_B d/2} f_{p1} + \frac{\Delta g_{p2} l_{p2}^{\max}}{3k_B d/2}. \quad (5.90 \text{ I})$$

Відмітимо, що термодинамічний стимул другої фази  $\Delta g_{A \vee B, p1 \rightarrow p2}$  визначається через стимул першої фази  $\Delta g_{A, B \rightarrow p1}$  і чистого компонента, який залишився після завершення першої стадії.

Аналогічно до параграфа 5.8, використовуючи експериментальну температуру фронту  $T_f^{\text{exp}}$ , з формули (5.90) оцінимо товщину прошарку  $\Delta y_0$ :

$$\Delta y_{0p1}^{II} = l_{p1}^{\max}, \quad \Delta y_{0p2}^{II} = l_{p2}^{\max} \left( 1 - \frac{T_f^{\text{expII}} - T_0}{\Delta g_{p2} / 3k_B \cdot l_{p2}^{\max} / (d/2)} \right), \quad (5.91 \text{ II})$$

$$\Delta y_{0p1}^I = l_{p1}^{\max} \left( 1 - \frac{T_f^{\text{expI}} - (T_0 + \Delta g_{p2} / 3k_B \cdot l_{p2}^{\max} / (d/2))}{\Delta g_{p1} / 3k_B \cdot l_{p1}^{\max} / (d/2)} \right), \quad \Delta y_{0p2}^I = 0. \quad (5.91 \text{ I})$$

З іншого боку, якщо при старінні дифузійний процес росту фази  $pi$  описується параболічним законом, то товщину фазового прошарку  $\Delta y_{0pi}$  можна визначити з рівнянь балансу на її рухомих дифузійних межах, аналогічно до (5.63):

$$\Delta y_{0pi}^2(t_{ag}) = \Delta y_{sput}^2 + \frac{2}{c_{pi}(1-c_{pi})} D_{pi}^W(T_{ag}) t_{ag}, \quad (5.92)$$

де  $D^W(T)$  – інтегральний Вагнерівський коефіцієнт дифузії, який у загальному випадку при концентрації сусідніх материнських фаз  $c_{li}$ ,  $c_{ri}$  визначається як

$$D_{pi}^W(T) = \frac{c_{pi}(1-c_{pi})(c_{ri}-c_{li})}{(c_{ri}-c_{pi})(c_{pi}-c_{li})} D_{0pi}^W \exp\left(-\frac{Q_{pi}}{k_B T}\right) \frac{\Delta g_{pi}}{k_B T}. \quad (5.93)$$

Надалі обмежимося випадками, коли товщина фази, що виросла при старінні (відпалі), істотно перевищує початкову, утворену при виготовленні фолії  $\Delta y_{sput}$  (рис. 5.2), оскільки фолія виготовляється при відносно низьких температурах і має достатню товщину шарів для тривалого відпалу зі збереженням розумної ефективності фолії.

Отже, знаючи час  $t_{ag}$  і температуру  $T_{ag}$  старіння фолії, можна оцінити товщину фаз, що частково виросли, на кожній із стадій на момент переходу до СВС (щоб описати лінійний ріст другої фази у формулі (6.45.ІІ) для стадії ІІ використовується точка відліку часу  $t = t_{ag}^{I-II}$ ):

$$\Delta y_{0p2}^{II}(T_{ag}, t_{ag}) \approx \sqrt{\frac{2(c_{r2} - c_{l2})D_{0p2}^W}{(c_{r2} - c_{p2})(c_{p2} - c_{l2})}} \exp\left(-\frac{Q_{p2}}{k_B T_{ag}}\right) \frac{\Delta g_{p2}}{k_B T_{ag}} (t_{ag} - t_{ag}^{I-II}), \quad (5.94 \text{ II})$$

$$\Delta y_{0p1}^I(T_{ag}, t_{ag}) \approx \sqrt{\frac{2(1-0)D_{0p1}^W}{(1-c_{p1})(c_{p1}-0)}} \exp\left(-\frac{Q_{p1}}{k_B T_{ag}}\right) \frac{\Delta g_{p1}}{k_B T_{ag}} t_{ag}. \quad (5.94 \text{ I})$$

Комбінуючи вирази (5.91) для товщини фази, визначеної з характеристик високотемпературного процесу синтезу, і вирази (5.94) при низькотемпературному старінні (у припущенні, що термодинамічні стимули несуттєво залежать від температури), отримаємо залежності температури фронту від часу старіння фолії:

$$T_f^{\text{exp II}}(t_{ag}) = k_{ag}^{II} \sqrt{t_{ag} - t_{ag}^{I-II}} + b_{ag}^{II}, \quad (5.95 \text{ II})$$

$$T_f^{\text{exp I}}(t_{ag}) = k_{ag}^I \sqrt{t_{ag}} + b_{ag}^I, \quad (5.95 \text{ I})$$

де 
$$k_{ag}^{II} = -\frac{1}{d/2} \frac{\Delta g_{p2}}{3k_B} \sqrt{\frac{2(c_{r2} - c_{l2})D_{0p2}^W}{(c_{r2} - c_{p2})(c_{p2} - c_{l2})}} \exp\left(-\frac{Q_{p2}}{k_B T_{ag}}\right) \frac{\Delta g_{p2}}{k_B T_{ag}},$$

$$b_{ag}^{II} = T_0 + \frac{\Delta g_{p2}}{3k_B} \frac{l_{p2}^{\max}}{d/2}, \quad (5.96 \text{ II})$$

$$k_{ag}^I = -\frac{1}{d/2} \frac{\Delta g_{p1}}{3k_B} \sqrt{\frac{2(1-0)D_{0p1}^W}{(1-c_{p1})(c_{p1}-0)}} \exp\left(-\frac{Q_{p1}}{k_B T_{ag}}\right) \frac{\Delta g_{p1}}{k_B T_{ag}},$$

$$b_{ag}^I = T_0 + \underbrace{\frac{\Delta g_{p2}}{3k_B} \frac{l_{p2}^{\max}}{d/2}}_{b_{ag}^{II}} + \frac{\Delta g_{p1}}{3k_B} \frac{l_{p1}^{\max}}{d/2}. \quad (5.96 \text{ I})$$

Апроксимацію по формулі (5.95) для кожної стадії слід проводити на відповідних інтервалах, розділених точкою перемикання  $T_f^{I-II}(\sqrt{t_{ag}^{I-II}})$ , яку можна визначити візуально або точно через спільний розв'язок лінійної апроксимації залежностей на кожній стадії.

Таким чином, вільний член  $b_{ag}$  лінійної апроксимації  $T_f^{\text{exp}}(\sqrt{t_{ag}})$  дає оцінку термодинамічного стимулу, а кутовий коефіцієнт  $k_{ag}$  – дифузійних характеристик. З виразу для  $b_{ag}$  формул (5.96) можна оцінити значення термодинамічного стимулу спочатку на другій, а потім на першій стадіях. Зіставивши геометрію проведеної лінійної апроксимації  $T_f^{\text{exp}}(t_{ag}) = k_{ag} \sqrt{t_{ag}} + b_{ag}$  і  $b_{ag}$  можна зробити висновок, що

тепловиділення кожної фази визначається перепадом температури за час її зростання. Отже, маючи дискретний набір експериментальних точок, зручно використати наступну модифікацію формул (5.91):

$$\Delta g_{p1} = 3k_B \left( T_f \Big|_{t_{ag}=0} - T_f^{I-II} \right) \frac{d/2}{l_{p1}^{\max}}, \quad \Delta g_{p2} = 3k_B \left( T_f^{I-II} - T_0 \right) \frac{d/2}{l_{p2}^{\max}}. \quad (5.97)$$

Проте зазначимо, що оцінки (5.46) для термодинамічних стимулів справедливі лише тоді, коли утворення фази на кожній стадії пройде до кінця (продуктом СВС-реакції буде фаза або двофазна суміш, визначена фазовою діаграмою для середньої концентрації фолії).

Для оцінки параметрів  $k_{ag}$  з формул (5.96) можна використати, як і для одностадійної реакції (параграф 5.8), експериментальну залежність швидкості фронту від часу старіння  $V_f^{\text{exp}}(t_{ag})$ . Для цього перевизначимо  $\Delta u_0$  у формулі (5.38) через експериментальну температуру фронту за формулою (5.91) з урахуванням (5.97) і максимальної товщини прошарку фази  $l_{pi}^{\max}$  за формулою (5.87) замість  $d/2$ . Також, використовуючи коефіцієнти  $k_{ag}$  з лінійної апроксимації, шляхом нескладних математичних перетворень виключимо невідомий дифузійний параметр  $D_{oi}^W$ . Очевидно, що на другій стадії швидкість СВС-фронту визначатиметься тільки другою фазою:

$$V_f^{\text{thl}} \left( T_f^{\text{exp}}(t_{ag}) \right) = - \frac{k_{ag}^{\text{II}} d}{2l_{p2}^{\max}} \frac{3k_B}{\Delta g_{p2}} \frac{a^2 \frac{k_B T_{ag}}{Q_{p2}} \exp \left( - \frac{Q_{p2}}{k_B} \left( \frac{1}{T_f^{\text{expII}}} - \frac{1}{T_{ag}} \right) \right)}{\sqrt{1 - \left( 1 - \frac{T_f^{\text{expII}} - T_0}{\frac{\Delta g_{p2}}{3k_B} \frac{l_{p2}^{\max}}{d/2}} \right)^2}}. \quad (5.98 \text{ II})$$

На першій стадії у процесі СВС-реакції утворюються дві фази, тому потрібно використати формулу для двостадійної реакції:

$$V_f^{\text{thl}} \left( T_f^{\text{exp}}(t_{ag}) \right) = - \frac{k_{ag}^{\text{I}} d}{2l_{p1}^{\max}} \frac{3k_B}{\Delta g_{p1}} \frac{a^2 \frac{k_B T_{ag}}{Q_{p1}} \exp \left( - \frac{Q_{p1}}{k_B} \left( \frac{1}{T_f^{\text{expI}}} - \frac{1}{T_{ag}} \right) \right)}{\sqrt{1 - \left( 1 - \frac{T_f^{\text{expI}} - T_f^{I-II}}{\frac{\Delta g_{p1}}{3k_B} \frac{l_{p1}^{\max}}{d/2}} \right)^2}}. \quad (5.98 \text{ I})$$

Змінюючи параметр  $Q_{pi}$ , мінімізуємо розбіжність теоретичних  $V_f^{th}(T_f^{exp}(t))$  й експериментальних  $V_f^{exp}(t)$  залежностей на кожній із стадій і таким чином визначимо  $Q_{p1}$  і  $Q_{p2}$ . З (5.96) для  $k_{ag}$  знайдемо передекспоненційні множники:

$$D_{0pi}^W = \left( k_{ag} \frac{d}{2} \frac{3k_B}{\Delta g_{pi}} \right)^2 \frac{(c_{ri} - c_{pi})(c_{pi} - c_{li})}{2(c_{ri} - c_{li})} \frac{k_B T_{ag}}{\Delta g_{pi}} \exp\left( \frac{Q_{pi}}{k_B T_{ag}} \right). \quad (5.99)$$

### 5.9.3. Обернена задача для багатостадійної реакції

У випадку утворення кількох послідовних фаз необхідно визначити точки  $t_{ag}^{(s)-(s-1)}$  зміни нахилу залежності  $T_f(\sqrt{t_{ag}})$ , що розділяють процес на часові інтервали  $(t_{ag}^{(s)-(s-1)}; t_{ag}^{(s+1)-(s)})$ , на кожному з яких використати наступні формули:

- 1) формулу (5.87) для  $I_{pS}^{max}$ ;
- 2) формулу (5.97) для термодинамічного стимулу;
- 3) визначити теоретичні значення швидкості фронту за формулою (5.98);
- 4) провести процедуру мінімізації відхилень експериментальної та теоретичної залежностей швидкості при зміні енергії активації  $Q_{pS}$ ;
- 5) визначити передекспоненційний множник коефіцієнта дифузії  $D_{0pS}^W$  за (5.99).

Ми не випадково в алгоритмі багатостадійної реакції в індексах термодинамічного стимулу і дифузійних параметрів у позначення індексів перейшли від фаз  $i$  до стадій  $S$ . Як буде показано нижче, кожній стадії може відповідати кілька одночасних процесів. Зокрема, як було показано у пункті 5.8.4, на дифузійний процес може впливати пересичення вакансійної підсистеми або її інерційність, що вимагає додатково опису  $i$ , відповідно, ускладнює модель. Крім того, можуть траплятися явища, які на сьогодні не мають хорошого теоретичного опису або є надто складними математично. Тому отримані оцінки можна вважати ефективними оцінками з комплексним урахуванням конкуренції або синергізму процесів на кожній стадії. При цьому критерієм стадійності вже є не утворення певної фази, а однотипність поведінки системи. З одного боку, це є недоліком запропонованого опису, а з іншого – дає можливість простої, аналітично досяжної оцінки, яку можна застосувати для експрес прогнозування поведінки фолій (саме так і ставилася задача технологами).



Таким чином, якщо припустити, що при температурах старіння, відмінних від температури ізотермічного відпалу  $T_{ag}$  в оберненій задачі, термодинамічний стимул і коефіцієнт дифузії змінюються несуттєво, а також зберігається порядок фазоутворення, то отримані параметри можна використовувати для прогнозування температури й швидкості фронту СВС при заданих температурах і часах старіння. Додатково можна врахувати зовнішню тепловіддачу аналогічно до пункту 5.8.6, яка визначить поріг гасіння реакції.

#### 5.9.4. Аналіз експериментальних залежностей

Для перевірки запропонованого алгоритму було розглянуто дві фолії:

F01: Ni + 33.7% ваг (52.62% ат) Al, період мультишару  $\mu\text{м}$ ; товщина мкм; фінальна фаза  $\text{Al}_1\text{Ni}_1$ ;

F02: Ni + 38.4% ваг (57.25% ат) Al, період мультишару  $\mu\text{м}$ ; товщина мкм; фінальна фаза  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ .

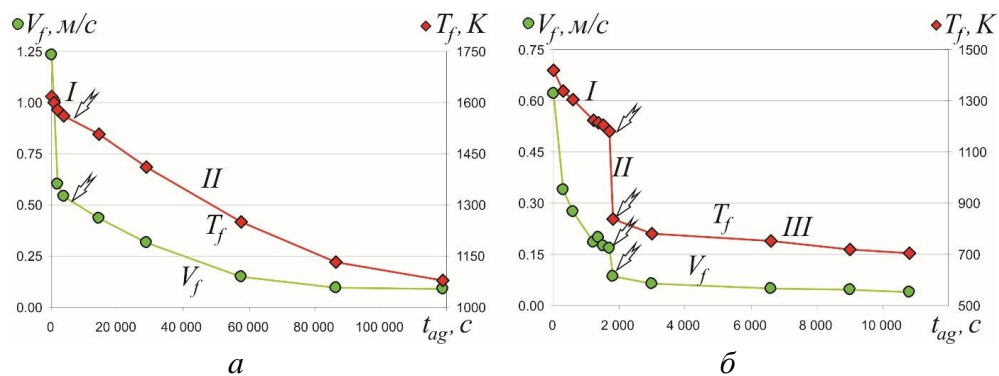


Рис. 5.28. Залежності швидкості  $T_f^{\text{exp}}$  і температури  $V_f^{\text{exp}}$  від часу старіння  $t_{ag}$

для фолії F01 при температурі старіння  $T_{agF01} = 523 \text{ K}$  (а)

і фолії F02 при температурі старіння  $T_{agF01} = 548 \text{ K}$  (б).

На залежностях температури і швидкості фронту (рис. 5.28) для фолії F01 можна виділити дві стадії, а для F02 – три (включаючи як стадію різкий перепад  $T_f^{\text{exp}}$  і  $V_f^{\text{exp}}$ ). Як слідує з апроксимації  $T_f^{\text{exp}}(\sqrt{t_{ag}})$ , на кожній стадії істотно відрізняються кути нахилу (які визначають дифузійні характеристики і швидкість росту фази), а також перепади температури (визначають енергію утворення фази).

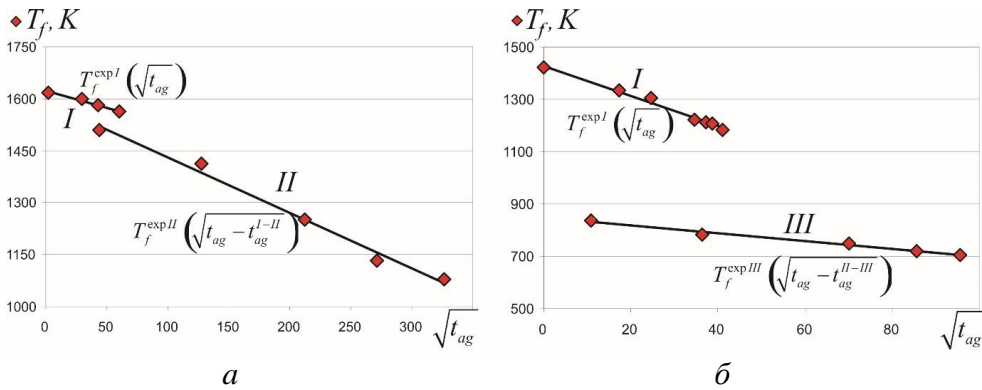


Рис. 5.29. Розділення на стадії залежностей

температури фронту  $T_f^{\text{exp}}$  від кореня квадратного часу старіння  $\sqrt{t_{ag}}$  для фолії F01 (а) і фолії F02 (б).

На жаль, для оцінки  $\Delta g_{pS}$ ,  $Q_{pS}$  за формулами (5.97), (5.98) необхідно знати концентраційний склад передбачуваних фаз, щоб розрахувати їх максимальну товщину  $l_{pS}^{\text{max}}$ . Таку інформацію можна отримати методами фазового аналізу хоча б для одного часу старіння на кожній стадії. Наше попереднє дослідження дифрактограм показало наявність фази  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$  на обох стадіях для фолії F01 і фази  $\text{Al}_1\text{Ni}_1$  у продукті після СВС. Отже, причиною зламу на  $T_f^{\text{exp}}(\sqrt{t_{ag}})$  і зміни характеристик не є поява нової фази. Різке падіння швидкості без істотної зміни температури фронту на першій стадії (рис. 5.28 а) свідчить про наявність швидких дифузійних шляхів впродовж нетривалого часу. Проте зростання фази незначне, оскільки тепловий вихід реакції  $\Delta g_{pl}^{F01}$  невеликий. Це можливо при латеральному розростанні тонкого початкового прошарку фази. Або ж, враховуючи велике вакансійне пересичення внаслідок особливостей виготовлення фолії, причиною може бути швидка анігіляція вакансій на початковому етапі реакційної дифузії (гіпотеза детально проаналізована у пункті 5.8.4 саме для цієї фолії).

Для фолії F02 також на перших двох стадіях ідентифікуються лінії фази  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$ , продукт – фаза  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ . Співставивши перші дві стадії (з досить великим стимулом і нескінченно малим коефіцієнтом дифузії на другій з них), ми зробили припущення, що першою росте метастабільна фаза  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  (вона має багатий спектр відносно слабких дифракційних ліній, які переважно співпадають з лініями  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$  [53]). Тоді друга стадія може відповідати перетворенню фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  на  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$ . На третій стадії продовжує рости фаза  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$ , але вже з чистих

компонентів. Відмітимо, що утворення метастабільної фази при низькотемпературному відпалі й моментальне охолодження фолії завдяки її товщині (аналог загартування) цілком можливі, тому існує можливість виникнення фази  $Al_9Ni_2$ .

Існування певного теплового перетворення підтверджують і дані диференціального термічного аналізу: через 30 хвилин відпалу при температурі  $T_{agF01}$  зникає низькотемпературний пік, що корелює з  $T_f^{exp}(t_{ag})$  і  $V_f^{exp}(t_{ag})$  на рис. 5.28.

Отримані параметри  $\Delta g_{pS}$ ,  $D_{0pS}^W$ ,  $Q_{pS}$  (Таблиця 5.2) вказують на можливість процесів з малим тепловиділенням (F01 при S=I і F02 при S=III) і безактиваційних процесів (F02 при S=II). Під безактиваційним процесом у даному випадку ми розуміємо недифузійне перетворення (наприклад, поліморфне) зі значним тепловиділенням.

Таблиця 5.2.

Оцінки термодинамічного стимулу і дифузійних параметрів для передбачуваних стадій фазоутворення у фоліях F01 і F02

Фолія	Стадія	Можлива фаза	$\Delta g$ , Дж/атом	$D_0^W$ , м <sup>2</sup> /с	$Q$ , Дж
F01	I	$Al_3Ni_1$	невідома товщина прошарку фази	$1.259 \cdot 10^{-8}$	$2.202 \cdot 10^{-19}$
	II	$Al_3Ni_1$	$3.464 \cdot 10^{-20}$	$1.362 \cdot 10^{-5}$	$2.587 \cdot 10^{-19}$
	III	$Al_1Ni_1$	$3.609 \cdot 10^{-20}$	відсутні швидкості фронту СВС	
F02	I	$Al_9Ni_2$	$1.289 \cdot 10^{-20}$	$1.834 \cdot 10^{-7}$	$1.958 \cdot 10^{-19}$
	II	$Al_9Ni_2 \rightarrow Al_3Ni_1$	$2.594 \cdot 10^{-20}$	безактиваційне перетворення	
	III	$Al_3Ni_1$	$3.898 \cdot 10^{-20}$	$2.332 \cdot 10^{-3}$	$2.623 \cdot 10^{-19}$
	IV	$Al_3Ni_2$	$1.216 \cdot 10^{-20}$	відсутні швидкості фронту СВС	

Враховувалося, що фаза на останній стадії старіння не є фінальною фазою при СВС. Більше того, її зростання не закінчується на момент переходу через точку горіння/гасіння реакції (остання точка на залежностях від часу старіння). З аналізу дифрактограм при

подальшому старінні зразків фолії (вже без можливості їх використовувати для СВС) впливає, що ще впродовж деякого часу спостерігається ріст фази  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$ . Тому для оцінки термодинамічного стимулу ми віртуально визначали значення температури фронту з лінійної екстраполяції  $T_f^{\text{exp}}(\sqrt{t_{ag}})$  на момент закінчення росту  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$ , що контролювалося рентгенівським методом (для F01 – 973 К при 162000 с, для F02 – 584 К при 27000 с).

Крім того, формули дають коректні оцінки у випадку росту різних фаз на кожній зі стадій. Якщо фаза  $pi$  міняє закон росту і представляється декількома стадіями на  $T_f^{\text{exp}}(\sqrt{t_{ag}})$  (як у випадку стадій II і III для F02), то необхідно враховувати, що максимальна товщина фази  $l_{pi}^{\text{max}}$  досягається сукупно по цих стадіях.

Використовуючи формулу (5.4), можна розрахувати загальний тепловий вихід у результаті всіх стадій реакції. Для фолії F01 термодинамічний стимул у випадку одностадійного утворення кінцевого продукту (фази  $\text{Al}_1\text{Ni}_1$ ) за оцінками запропонованої моделі становить  $5.92 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом, для фолії F02 –  $4.87 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом. Відмітимо, що ефективний стимул послідовності перших двох стадій, у результаті яких утворюється  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$ ,  $3.776 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом майже дорівнює стимулу утворення фази  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$  з чистих компонентів (стадія III). Незначна відмінність може бути спричинена існуванням тонкого початкового прошарку фази до ініціації СВС, яким ми знехтували в розрахункових формулах цієї моделі. Це може бути причиною і суттєвішої розбіжності оцінок термодинамічного стимулу утворення фази  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$  у різних фоліях:  $3.464 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом для фолії F01 і  $3.898 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом для F02, оскільки умови виготовлення дещо відрізнялися і наплення F01 ймовірно проводилося при вищій температурі. Тоді підвищення температури під час виготовлення могло сприяти росту початкового прошарку фази  $\text{Al}_3\text{Ni}_1$ , що знизило активність фолії й не дало змоги першою утворитися фазі  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ . Однак у такому випадку пояснення існування стадії I для F01, як наслідку вакансійного пересичення (пункт 5.8.4), є не зовсім логічним. Ще однією відмінністю між експериментами, представленими для різних фолій, є відмінність температур ізотермічного відпалу  $T_{ag}$ : 523 К для F01 і 548 К для F02. За даними [54], найімовірнішою температурою виникнення фази  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  є 548 К. При такій температурі проводилося старіння і для фолії F01, але значних перепадів  $T_f^{\text{exp}}$  і  $V_f^{\text{exp}}$  не зафіксували, тому й не проводили рентгенівських досліджень фаз.

### 5.9.5. Аналіз впливу стадійності СВС-реакції на морфологію поверхні фолій

Під час проведення експериментів для перевірки моделі оберненої задачі було помічено певні кореляції між змінами фазового складу у процесі ізотермічного низькотемпературного відпалу, характеристиками фронту СВС і морфологією поверхні фолії після проходження реакції. Це дозволило зробити деякі припущення щодо причин виникнення гофру на поверхні фолій.

Взагалі, рифлення поверхні фолій (рис. 5.1) зустрічається досить часто після проходження СВС-фронту (до реакції поверхня гладка з випадковими нерівностями від солі з підкладки). Воно може свідчити як про напруги, що виникають при високих температурах СВС, так і про неоднорідність перебігу реакції. Серед причин рифлення поверхні фолії зафіксовано особливість росту фази при СВС – у [55] описано просторові осциляції на поверхні мультишаруватої надтонкої ( $3 \div 25$  бішарів товщиною 50 нм кожен) фолії Al|Ni поперечно до фронту реакції, які автори пояснюють «спрямованою кристалізацією продуктів реакції з розплаву». Тобто, природа морфологічних змін поверхні може бути різною.

Припустимо, що причинами рифлення поверхні паралельно фронту СВС-реакції є неоднорідність фазоутворення, яке призводить до нерівномірного руху фронту (осциляційного режиму). Пояснення очевидне, якщо процес проходить у гетерогенній системі (саме у моделях почережних до напрямку фронту прошарків з різною хімічною активністю досліджувалися осциляційні режими у більшості робіт). Але чим може бути зумовлений неоднорідний перебіг реакції в однорідних (до напрямку реакції) фоліях? У параграфі 5.7 математично досліджено осциляційний режим в однорідній системі при одностадійній реакції. Можна припустити, що і в експериментах, представлених нами вище в цьому параграфі, зменшення реактивності фолії ( $i$ , відповідно, швидкості фронту) у процесі старіння веде до невиконання умови стаціонарності. Однак, яка причина нерівномірного падіння швидкості, температури фронту, а також немонотонності у наростанні періоду осциляцій? Можливо, відповідь на це питання може дати аналіз багатостадійності реакції внаслідок послідовного фазоутворення.

Перебіг багатостадійної реакції у стаціонарному режимі можливий лише за умови, що всі стадії «домовляться» про спільну швидкість. Для цього необхідно, щоб був взаємоузгодженим цілий набір параметрів (концентрацій, температурнозалежних коефіцієнтів дифузії, термодинамічних стимулів, теплових характеристик кожної

стадії), що, очевидно, є малоімовірним. У залежності від співвідношення теплових/реакційних характеристик тої чи іншої фази можуть реалізовуватися різні режими взаємодії між сусідніми стадіями:

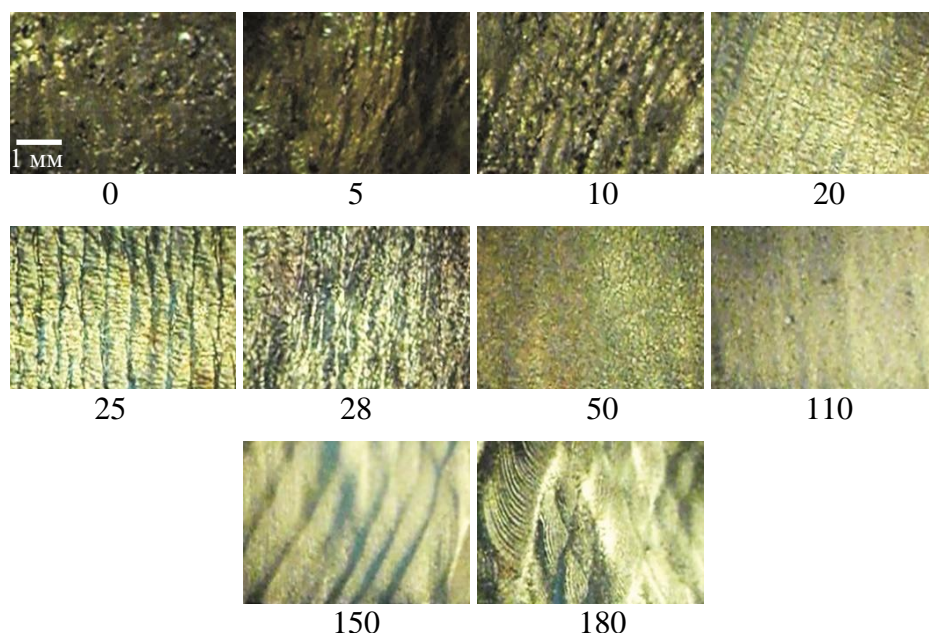
- (1) узгоджений рух із спільною швидкістю всіх стадій (режим злиття);
- (2) якщо перша фаза має достатнє тепловиділення і високу швидкість утворення, то вона може рухатися, не зважаючи на наступні стадії (режим відриву);
- (3) якщо перша стадія дає мале ефективне тепловиділення, але має порівняно з іншими фазами більшу швидкість росту, то вона забезпечує прогрів (створює фарватер) для руху наступної стадії, але й без неї рухатися не може – тому рух фронту здійснюється у коливному режимі з чергуванням депресії та швидкого руху (режим управління); тут важливим є не лише абсолютний тепловий ефект реакцій, а й те, що окрім зовнішньої тепловіддачі передня частина фронту вимушена прогрівати ще й сам прошарок і зразок перед фронтом, тому перша стадія схильна до гасіння на відстанях, порівнянних із шириною фронту  $10^{-5} \div 10^{-3}$  м.

Очевидно, що стаціонар можливий у перших двох режимах, а в третьому реалізується за узгодженістю параметрів. Саме третій режим найчастіше зустрічається в експериментах, оскільки під ефективним тепловиділенням потрібно розуміти фактичний розігрів, який визначається не лише термодинамічним стимулом, а часткою реагентів з товщини  $l_{p1}^{max}$ , які мусять прогріти весь прошарок – формула (5.89).

Таким чином, при зменшенні ефективності в процесі старіння першої фази все більше проявляється дисбаланс тепловиділення і неузгодженість індивідуальних швидкостей окремих стадій – виникають коливання із поступовим збільшенням періоду. Після вичерпання першої фази система переходить до другої стадії вже з іншими температурою та швидкістю фронту. На цій стадії у передній частині фронту відбувається ріст другої фази й узгодження з третьою фазою. При зменшенні ефективності другої фази в результаті старіння ситуація посилення теплового дисбалансу повторюється, що веде до появи осциляцій з іншими характеристиками (відповідно до співвідношення другої та третьої фаз).

Зіставимо мікроструктуру фолії F02 (рис. 5.30) і зміну швидкості фронту (рис. 5.28 б). Якщо на першій стадії (до 28 хвилини) встигає вирости тільки частина першої фази, то при СВС невідповідність швидкостей на першій і третій стадіях веде до посилення осцилюючого режиму. Причому, чим менша частка прошарку залишається для росту першої фази під час СВС (зменшується ефективність фолії після старіння), тим менше тепловиділення при її утворенні, тим дифузійно повільніше заростання прошарку, тим ширше фронт реакції і менша

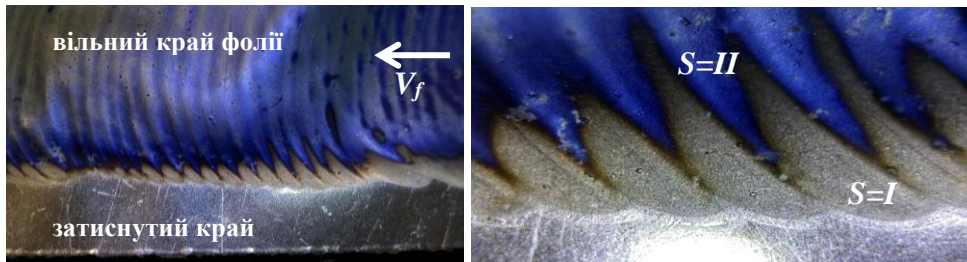
швидкість його поширення  $V_f$ . Тому й розбіжність зі швидкістю фронту, визначеною наступною фазою, теж посилюється. Отже, в процесі старіння на першій стадії (5, 10, 20, 25, 28 хвилин на рис. 5.30) зменшується ефективність першої фази. Зміна швидкості на стадії III спричинена зменшенням ефективності другої фази при подальшому старінні фолії (утворенні фази ще до СВС). Спочатку швидкість поширення фронту в основному визначається цією фазою «без конкурентів» ( $Al_3Ni_1$  для F02), а гладенька поверхня фолії є ознакою відсутності розгону-депресії СВС-фронту. На завершальному етапі росту цієї фази (при падінні швидкості фронту зі зменшенням ефективності росту прошарку) проявляється вплив останньої фази ( $Al_3Ni_2$  для F02), який призводить до виникнення масштабніших осциляцій фронту (50, 110, 150, 180 хвилин на рис. 5.30).



*Рис. 5.30. Мікрофотографії поверхні фолії F02 після СВС реакції. Числа під мікрофото вказують час попереднього відпалу  $t_{ag}$  (у хв.).*

Як ще одне підтвердження впливу багатостадійності реакції на морфологію поверхні фолії приводимо мікрофотографію фолії, один з країв якої вздовж напрямку поширення СВС-фронту було затиснуто між скляними пластинами (рис. 5.31). Це дозволило отримати аналог градієнтного загартовування [56,57]. При наближенні фронту реакції до скла посилюється тепловідведення, що призводить до гасіння СВС. При цьому область поступового згасання має неоднорідну морфологію,

забарвлення і, навіть, фактуру, що свідчить про різний перебіг реакції. На кожному гребені можна розрізнити принаймні дві області.



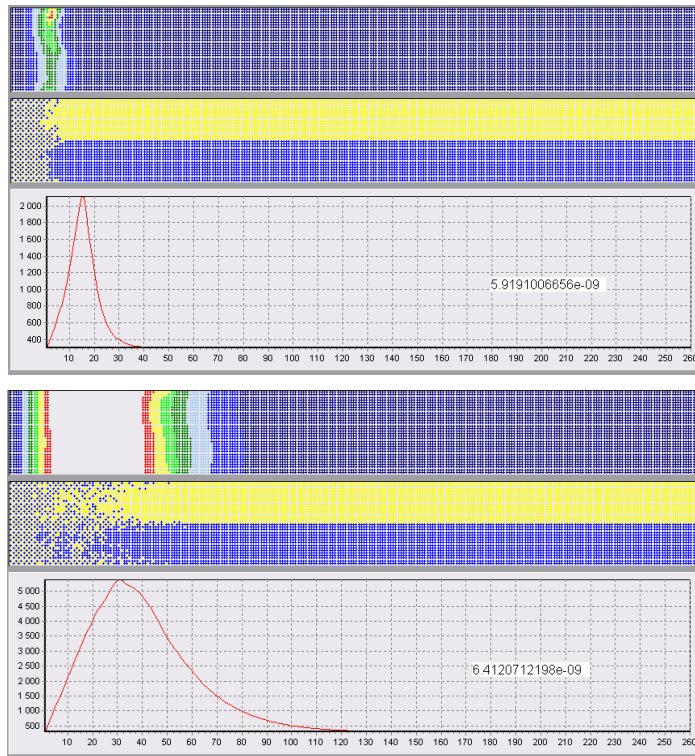
*Рис. 5.31. Утворення рифлення на фолії F03 після проходження ВСС-фронтів горіння у вільній поверхні. На межі зі склом спостерігається утворення зубцеподібної області.*

### **5.10. Використання мезоскопічного підходу для моделювання конкурентного фазоутворення у багатофазній системі в неізотермічних умовах**

У параграфах 5.4 і 5.9 показано, що кількість фаз та їх послідовність впливають на характеристики фронту СВС у мультишаруватих фоліях. У першу чергу це стосується швидкості фронту. Температура фронту є більш прогнозованою характеристикою, оскільки визначається термодинамічним стимулом кінцевої фази за діаграмою стану. Однак у багатофазній системі внаслідок конкуренції екзо- та ендотермічних реакцій можлива конкуренція зародження та росту фаз. Тим більше, що процес є нестационарним і нерівноважним. Крім того, як свідчать дослідження параграфу 5.7, щоб отримати реалістичну картину перебігу СВС-реакції, необхідно відмовитися від умови стаціонарності.

Метою дослідження, представленого в цьому параграфі є узгоджена симуляція синергетичної еволюції концентраційного та температурного полів з урахуванням тепловиділення в результаті реакційної дифузії. Таке завдання не під силу ні аналітичному опису, ні феноменологічним моделям. Найкращим варіантом є атомістичне моделювання. Спроба реалізації двовимірної моделі методом Монте-Карло представлена на рис. 5.32. Враховуючи просторові ( $L_f \sim 1 \div 100 \text{ мкм}$ ) і часові ( $\tau_f \sim a^2/V_f^2 \sim 10^{-5} \div 10^{-4} \text{ с}$ ) масштаби фронту, отримати його поширення у часі на атомному рівні технічно складно. Тому ми у наступних дослідженнях ми розробили мезоскопічну модель з дискретизацією простору до визначеного розміру мезокомірки.





*Рис. 5.32. Стадія ініціації СВС-фронту в двовимірній атомістичній Монте-Карло моделі.*

У мезоскопічній моделі за елементарний об'єм ми обрали комірку нанометрично-мікронного розміру у формі прямокутника. Такий вибір є доцільним, оскільки дифузія у напрямі поширення температурного фронту майже відсутня і проходить перпендикулярно до площини фолії зі швидкістю на три порядки меншою, ніж теплоперенесення (оцінку отримано з відношення характерних коефіцієнтів дифузії та температуропровідності в параграфі 5.1).

Стан (фаза) кожної комірки, з одного боку, визначається температурним і концентраційним полями (фазовою діаграмою), а з іншого боку, впливає на них (фаза визначає дифузійні та термодинамічні параметри, а утворення/розпад фази супроводжується виділенням/поглинанням тепла). Таким чином, у моделі повинні узгоджено поєднати три підзадачі:

- (1) розв'язок рівняння теплопровідності;
- (2) розв'язок рівняння дифузії;
- (3) урахування зміни фазового стану комірок як функції від температури й концентрації і, як наслідку, тепловиділення.

### 5.10.1. Опис мезоскопічної моделі без тепловідведення

Припущення мезоскопічної моделі:

- ПМ.1* Для спрощення рівнянь та оптимізації обчислень розглядаємо двовимірну модель: вісь абсцис співпадає з напрямом поширення фронту реакції СВС, вісь ординат направлена перпендикулярно до площини фолії. Вздовж третього (ортогонального) напрямку, що лежить у площині фолії і паралельно до фронту (за умови плоскої зони підпалу), картина змінюватися не буде, що й дозволяє перейти до двовимірної моделі (X – «напрямок поширення фронту», Y – «товщина фолії»).
- ПМ.2* Моделюємо один півперіод компонентів А і В, а мультишаруватість фолії забезпечується періодичними граничними умовами Борна-Кармана по осі Y.
- ПМ.3* Кожна комірка з координатами центра  $(x, y)$  як єдине ціле у кожен момент часу  $t$  характеризується концентрацією  $c(x, y)$  й температурою  $T(x, y)$  (вважаємо, що перерозподіл тепла й речовини у межах комірки відбувається за час, значно менший кроку моделювання  $dt$ ).
- ПМ.4* Зміна температури в комірці зумовлена дифузійною реакцією вздовж напрямів X та Y з характерним часом  $d\xi^2/D$ , де  $d\xi$  – лінійний розмір комірки. Аналогічно, характерний час перерозподілу тепла у комірці –  $d\xi^2/a^2$ . Оскільки число Льюїса  $Le = D/a^2 \ll 1$ , то рівняння тепло- і масопереносу доводиться розв'язувати в різних часових або просторових шкалах. Враховуючи майже плоский температурний фронт вздовж осі X і незначні градієнти вздовж осі Y, можна вважати, що розбиття шкали визначає перерозподіл температури лише по осі X:  $dx^2/a^2$ . І навпаки, компоненти бінарної системи чергуються по вісі Y з незначними градієнтами по вісі X, тому контроль дискретизації просторової шкали визначає вісь Y:  $dy^2/D$ . Таким чином, можна використати нерівноосні комірки  $dx \times dy$  зі співвідношенням сторін, визначеним співвідношенням коефіцієнтів дифузії та температуропровідності. Елементарні оцінки показують, що абсолютний розмір таких комірок не повинен перевищувати мікронів вздовж напрямку поширення тепла і нанометрів вздовж напрямку дифузії для достатньої деталізації проміжних фаз.

ПМ.5 Мезокомірка може перебувати в одно- або двофазному стані відповідно до дискретизованої (табульованої з певним кроком) фазової діаграми досліджуваної системи.

ПМ.6 Процес реакційної дифузії описується в рамках теорії Онзагера.

ПМ.7 Перерозподіл температури описується рівнянням теплопровідності з джерелом:

$$c_p \rho \Omega \frac{\partial T}{\partial t} = \Omega \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \Omega \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \Omega \frac{\partial}{\partial y} \left( \kappa \Omega \frac{\partial T}{\partial y} \right). \quad (5.100)$$

ПМ.8 Джерелом тепла у рівнянні теплопровідності є зміна температури в комірці у результаті екзо- чи ендотермічної реакції фазоутворення.

ПМ.9 При визначенні коефіцієнта температуропровідності  $a^2 = \kappa / c_p \rho$  коефіцієнт теплопровідності  $\kappa$ , питома теплоємність  $c_p$  та густина  $\rho$  для чистих фаз прийняті лінійними функціями від концентрацій між чистими компонентами, незалежними від температури.

ПМ.10 Початковий розподіл температури задається розподілом Гауса з максимальним значенням температури  $T_{ignit}$  і дисперсією в межах десяти комірок. Початковий концентраційний профіль бінарного прошарку фолії задається ступінчатим по осі  $Y$ .

### Перерозподіл речовини

Для розв'язку рівняння дифузії застосовується теорія Онзагера (міжфазні межі не вводяться в явному вигляді):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{L} \frac{\partial g'}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \tilde{L} \frac{\partial g'}{\partial y} \right), \quad (5.101)$$

де  $\tilde{L} \partial g' / \partial l$  визначає потік по відповідній осі  $l$ , пропорційний різниці приведених хімічних потенціалів  $\mu_j - \mu_i$  ( $j > i$ ) в сусідніх комірках  $i$  та  $j$ , стінка між якими характеризується проникністю  $\tilde{L}_{i,j}$  (кінетичним коефіцієнтом Онзагера). Тут і надалі в цьому параграфі для зручності в позначеннях відмовимося від координат  $x, y$  та одним індексом вгорі будемо позначати номер мезокомірки, а двома індексами стінку між сусідніми в просторі комірками. Індекс внизу буде відповідати номеру фази, в якій знаходиться комірка.

Щоб визначити проникність стінки між двома комірками, введемо проникність самої комірки як величину, що залежить від  $c^i$ ,  $D^i$  і  $T^i$  [58]:

$$L^i(c^i) = c^i (1 - c^i) D^i / k_B T^i. \quad (5.102)$$

Тоді проникність стінки  $\tilde{L}^{ij}$  між парою комірок визначається характеристиками обох комірок: якщо одна з комірок непроникна, то проникність стінки нульова, якщо обидві комірки повністю проникні, то й стінка максимально проникна. По аналогії з послідовним з'єднанням опорів (коли додаються опори, тобто фактично обернені проникності) можна записати проникність як середнє гармонічне проникностей сусідніх комірок:

$$\tilde{L}^{ij} = \frac{2L^i L^j}{(L^i + L^j)}. \quad (5.103)$$

Якщо комірка двофазна, то її проникність можна розглядати як суму проникностей двох окремих однофазних частин комірки, кожна з яких характеризується своїм коефіцієнтом дифузії. Для визначення співвідношення цих частин введемо ваговий множник для фази  $i$ -ої комірки за правилом важеля по концентраціях із сусідніми лівою  $l$  та правою  $r$  фазами відповідно до фазової діаграми:

$$p^i = \frac{(c_r^i - c^i)}{(c_r^i - c_l^i)}, \quad (5.104)$$

який визначить частку фази  $l$ . Відповідно частка  $r$ -фази є  $1 - p^i$ .

Тоді проникність двофазної комірки залежить від характеристик кожної фази пропорційно до вагового множника  $p^i$ :

$$L^i(c^i) = p^i L_l^i + (1 - p^i) L_r^i, \quad (5.105)$$

де проникності кожної комірки визначаються за формулою (5.102).

Таким чином, для двох фаз всередині однієї комірки застосовується модель паралельного з'єднання, на відміну від двох сусідніх комірок у (5.103). Очевидно, що вираз (5.102) годиться і для однофазної комірки при  $p^i = 1$ :  $L^i(c^i) = p^i L_l^i$  з прив'язкою до фази  $l$ .

Знаючи енергії парної взаємодії, з теорії твердих розчинів можна визначити залежності потенціалу Гіббса від концентрації для кожної фази (нехтуючи доданком, що пов'язаний зі зміною об'єму):

- для першої та останньої фаз ( $\alpha$  і  $\zeta$ ):

$$g^\alpha(c_B) = g_0^\alpha + \frac{Z^\alpha}{2} \left( (1 - c_B) \Phi_{AA}^\alpha + c_B \Phi_{BB}^\alpha + 2c_B (1 - c_B) E_{mix}^\alpha \right) + k_B T (c_B \ln c_B + (1 - c_B) \ln(1 - c_B)); \quad (5.106 \text{ а})$$

$$g^\zeta(c_B) = g_0^\zeta + \frac{Z^\zeta}{2} \left( (1 - c_B) \Phi_{AA}^\zeta + c_B \Phi_{BB}^\zeta + 2c_B (1 - c_B) E_{mix}^\zeta \right) + k_B T (c_B \ln c_B + (1 - c_B) \ln(1 - c_B)), \quad (5.106 \text{ б})$$

де  $Z^f$  – кількість сусідів атома у  $f$ -фазі,  $\Phi_{ij}^f$  – парна енергія взаємодії компонентів  $i$  та  $j$  у  $f$ -фазі,  $E_{mix}^f$  – енергія змішування;

• для проміжних фаз (якщо фаза достатньо вузька, щоб потік всередині неї був постійним):

$$g_0^f(c_B) = g_0^f + \frac{coef^f (c_B - c_0^f)^2}{2}, \quad (5.107)$$

де  $coef^f$  – коефіцієнт, індивідуальний для кожної фази,  $c_0^f$  – концентрація, що відповідає мінімуму потенціалу Гіббса.

Для знаходження рівноважних концентрацій використовується правило спільних дотичних для кожної термодинамічно вигідної пари фаз. Спеціальний розрахунковий блок програми дозволяє при фіксованій температурі будувати дотичні та визначати рівноважні концентрації через розв'язок відповідних рівнянь.

У залежності від типу області діаграми стану визначається зміна приведенного хімічного потенціалу мезокомірки:

$$\mu^i = \frac{\partial g^i}{\partial c} = \begin{cases} \frac{dg_l^i(c^i)}{dc}, & \text{однофазна область} \\ \frac{g_r^i(c_r^i) - g_l^i(c_l^i)}{c_r^i - c_l^i}, & \text{двофазна область} \end{cases}, \quad (5.108)$$

де  $c_l^i, c_r^i, g_l^i, g_r^i$  – концентрації та термодинамічні потенціали сусідніх фаз.

### Перерозподіл температури

При розв'язуванні рівняння теплопровідності теплові характеристики проміжних фаз ( $\kappa, c_p, \rho, \Omega$ ) визначаються через ваговий множник для кожної комірки аналогічно до визначення проникності за формулою (5.105).

На кожному ітераційному кроці перевіряється можливість переходу комірки в іншу фазу або двофазну область при зміні температури і/або концентрації комірки. Якщо такий перехід відбувається, то враховується тепловий ефект у результаті металохімічної реакції як зміна потенціалу  $\Delta g^i$ , обчисленого зі стандартних термодинамічних співвідношень [20]. Оскільки тепловий ефект визначається в об'ємі окремої мезокомірки, то його урахування у масштабі періоду мультишару й всієї фолії здійснюється шляхом перерахунку виділеного в даній комірці тепла у зміну температури  $\Delta T^i = -\Delta g^i / (c_p^i \rho^i \Omega^i)$ . Така точкова флуктуація температури

призводить до необхідності тимчасово зменшити крок по часу для стійкості чисельної схеми. Щоб уникнути цієї процедури, ми, вважаючи перерозподіл тепла між сусідніми комірками швидким, відразу розділяли виділене тепло між сусідніми комірками в межах першої координаційної сфери, а потім перераховували температуру. При цьому розподіл тепла був пропорційним площі стінок між комірками, оскільки вздовж напрямку X та Y відмінність може сягати кількох порядків внаслідок нерівноосності мезокомірок.

### Підбір модельних параметрів

Запропонована модель містить велику кількість вхідних параметрів, від коректного вибору яких залежить валідність результатів симуляції. Зокрема, кожна фаза має набір фізичних макропараметрів, включаючи частотний множник та енергію міграція коефіцієнту дифузії [6,59] (Таблиця 5.3).

Таблиця 5.3.  
Макропараметри однофазних областей системи NiAl

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\varepsilon$	$\zeta$
$\Omega, \text{Å}^3$	16.6	15.2	14.3	13.8	12.3	10.9
$\rho, \text{кг/м}^3$	2700	4250	5180	5800	7350	8900
$c_p, \text{Дж/кг*К}$	896	784	716.8	672	560	448
$\kappa, \text{В/м*К}$	209	171	148.2	133	95	57
$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	1.5	0.0001	0.001	0.001	0.0001	1.5
$E_m, \text{eВ/атом}$	1.25	0.65	0.78	0.96	1.30	1.25

Рівноважні концентрації та термодинамічні стимули фазових перетворень визначали за двома підходами:

- 1) з використанням теорії регулярних розчинів за формулами (5.106) – (5.108) аналітично розраховувал рівноважні концентрації та тепловий вихід дифузійного перетворення;
- 2) з використанням фазової діаграми та експериментально розрахованих теплових ефектів металохімічних реакцій [6] проводили табулювання діаграми стану для формування таблиці рівноважних концентрацій, а тепловий вихід фазових перетворень визначал за допомогою стандартних термодинамічних співвідношень [5].

У другому підході використовується чисельне диференціювання, а перший дозволяє отримати точні значення у кожній точці, але вимагає більше машинного часу. Та головним недоліком першого підходу є необхідність введення ряду маловідомих параметрів ( $\Phi$ ,  $E_{mix}$ ,  $g_0$ ,  $koef$ ,  $c_0$ ), залежних від температури. Тому перший підхід було застосовано для моделювання ізотермічного режиму, а при симуляції СВС використано табульовану фазову діаграму стану з оцінкою сталих термодинамічних стимулів фазових перетворень з роботи [6].

Звичайно, можливе поєднання обох підходів шляхом підгонки констант формул (5.106) до діаграми стану та теплового ефекту дифузійних перетворень.

Опорними було обрано параметри системи NiAl. У розрахунках використано дискретизовану через 50 К діаграму стану (рис. 5.33 а).

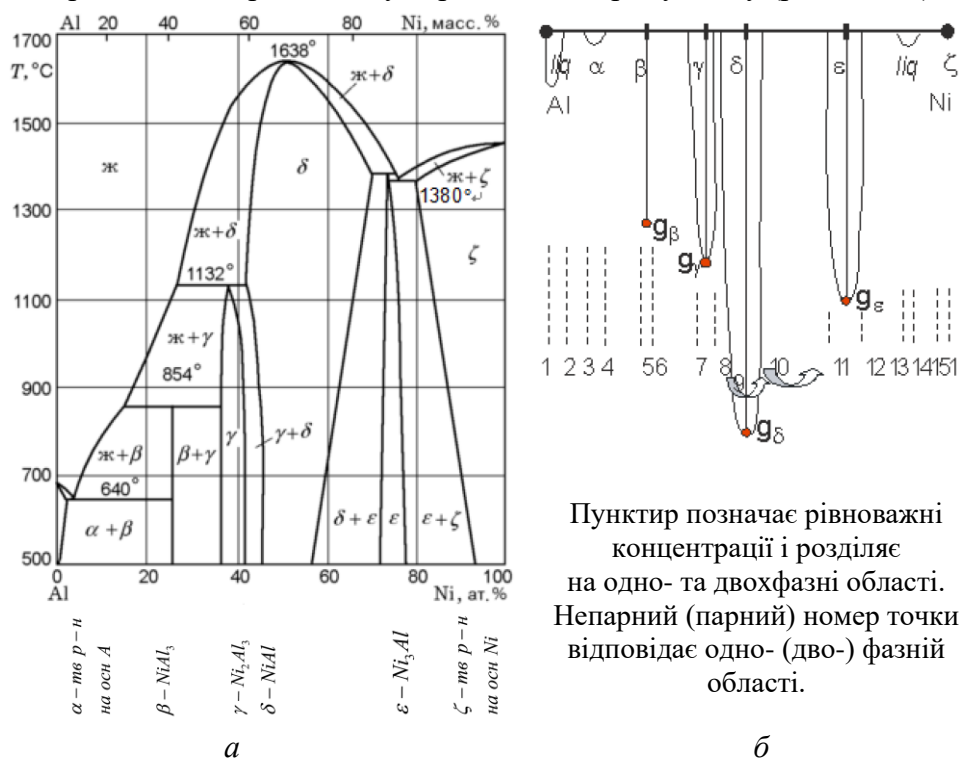


Рис. 5.33. Рівноважна фазова діаграма (а) та термодинамічні стимули фазових перетворень (б) системи NiAl, визначені з хімічних реакцій [6].

Для визначення теплового ефекту фазових перетворень обраховано термодинамічні стимули (рис. 5.33 б) з металохімічних рівнянь [6] згідно з формулами параграфу 5.1:  $g^{\beta} = -0.2965$  еВ/атом,  $g^{\gamma} = -0.3545$  еВ/атом,  $g^{\delta} = -0.6103$  еВ/атом,  $g^{\varepsilon} = -0.4083$  еВ/атом,

вважаючи  $g^\alpha = 0$  еВ/атом,  $g^\zeta = 0$  еВ/атом. Для рідких фаз алюмінію та нікелю:  $g^{\alpha-liq} = 0.1114$  еВ/атом,  $g^{\zeta-liq} = 0.0051$  еВ/атом. При моделюванні ізотермічного відпалу при  $T^{init} = 700K$  було використано формули (5.106) – (5.108) з параметрами:  $\Phi_{AA}^\alpha = \Phi_{AA}^\zeta = \Phi_{BB}^\alpha = \Phi_{BB}^\zeta = -0.0625$  еВ,  $E_{mix}^\alpha = E_{mix}^\zeta = -0.188$  еВ,  $Z^\alpha = Z^\zeta = 12$  та параметрами, що вказані у Таблиці 5.4.

Таблиця 5.4.  
Параметри для аналітичного опису термодинамічних потенціалів проміжних фаз (для виразу (5.107))

фази	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\varepsilon$	$\zeta$
$C_0$	0.00	0.25	0.40	0.50	0.75	1.00
$g_0$ , еВ	0	-0.4063	-0.4025	-0.3988	-0.3891	0
<i>coef</i> , Дж	–	18.75	12.50	6.25	15.63	–

Крок по часу  $dt$  при моделюванні ізотермічного режиму становив 0.1 нс, у неізотермічному для коректного врахування температурних флуктуацій при тепловиділенні – 0.1 пс.

Лінійні розміри комірки у всіх модельних експериментах:  $dx = 5$  мкм,  $dy = 5$  нм. Уздовж напрямку масоперенесення 20 комірок відповідають періоду мультишару в 100 нм, а періодичні граничні умови – забезпечують мультишаруватість фолії. При моделюванні в ізотермічному режимі по вісі X теж накладено періодичні граничні умови (для економії машинного часу модель може бути взагалі одновимірною без спотворення результуючих фізичних макропараметрів). При моделюванні в неізотермічному режимі по вісі X (напрямі поширення температурного фронту і, відповідно, хвилі реакції СВС у зразку) задається неоднорідний температурний розподіл, який еволюціонує з часом. Вісь X співпадає з повздовжнім напрямом реальної стрічки фолії. Тому довжина модельного зразка має бути якнайбільшою, і обмежується лише реальним часом комп'ютерного експерименту. Щоб уникнути некоректного впливу граничних умов, спочатку ініціацію реакції (підпал) проводили в центрі зразка (поширення фронту спостерігається симетрично в обидва боки). Пізніше використовувався програмістський трюк для опису нескінченного зразка: для комірок вздовж вісі X, де пройшла реакція і вирівнявся температурний профіль, відключався розрахунковий блок тепло- і масопереносу та фазоутворення; і навпаки, заздалегідь вводилися нові комірки попереду фронту при його наближенні.



### 5.10.2. Ізотермічний (відпал) та неізотермічний (СВС) процеси у мезоскопічній моделі

При описі ізотермічного режиму використано модель у спрощеному варіанті – розв'язується лише рівняння дифузії через визначення коефіцієнтів Онзагера та аналітичні вирази для термодинамічних стимулів.

У системі з кількома можливими проміжними фазами спостерігається розмивання профілю аналогічно до системи з однією проміжною фазою, але з'являються декілька сходинок, які відповідають рівноважним концентраціям певних проміжних фаз. Виникнення фаз визначається термодинамічними стимулами. Наприклад, у системі AlNi можливе виникнення чотирьох проміжних фаз (рис. 5.33 а), але для фазоутворення з термодинамічними стимулами з рис. 5.33 б мають можливість послідовно утворитися лише фази  $\varepsilon$  і  $\delta$  (якщо початковий склад був 50 ат% Al-50 ат% Ni, то остаточно утвориться  $\delta$ -фаза).

Маючи експериментальні результати відпалу [60] за схемою  $\text{Al}+\text{Ni} \rightarrow \text{Al}+\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Ni} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}+\text{Ni} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}_3\text{Ni}_2+\text{Ni} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$  (рис. 5.34 а), ми отримали відповідні результати моделювання (рис. 5.36 в) при використанні співвідношення стимулів перетворень з рис. 5.33 б та початковому складі мультишару 60ат%Al-40ат%Ni (по осі Y 12 комірок Al + 8 комірок Ni на рис. 5.34 б).

При моделюванні неізотермічного процесу фазоутворення використано табульовану рівноважну фазову діаграму (рис. 5.33 а) та сталі стимули перетворень (рис. 5.33 б). При наявності точніших вхідних даних програмний блок можна легко модифікувати. Температура ініціації реакції  $T_{\text{ignit}} = 1000\text{K}$ .

На рис. 5.35 зображено еволюцію системи – пара горизонтально розміщених рисунків відповідає певному моменту часу: зліва стан мезокомірок, справа концентраційний профіль центрального стовпчика комірок  $X/dx = 50$  (центр ініціації реакції). Розмір мезокомірок 1 нм x 1 мкм. Як і при ізотермічному режимі, кожна мезокомірка може перебувати у однофазному (квадрати на рис. 5.35) або двофазному (кружки) стані.

Температура ініціації реакції СВС  $T_{\text{ignit}} = 1000\text{K}$  зумовлює утворення зони розплаву компонента А (Al) – 0 мкс, рис. 5.35. Досить швидко (2.5 мкс) формується тонкий початковий прошарок  $\delta$ -фази ( $\text{Al}_1\text{Ni}_1$ ), як термодинамічно найвигіднішої (рис. 5.33 б). Утворений прошарок утруднює дифузійне підведення матеріалу – ріст  $\delta$ -фази сповільнюється, тому ростуть термодинамічно менш вигідні фази  $\beta$  ( $\text{Al}_3\text{Ni}_1$ ) і  $\varepsilon$  ( $\text{Al}_1\text{Ni}_3$ ) (5 мкс).

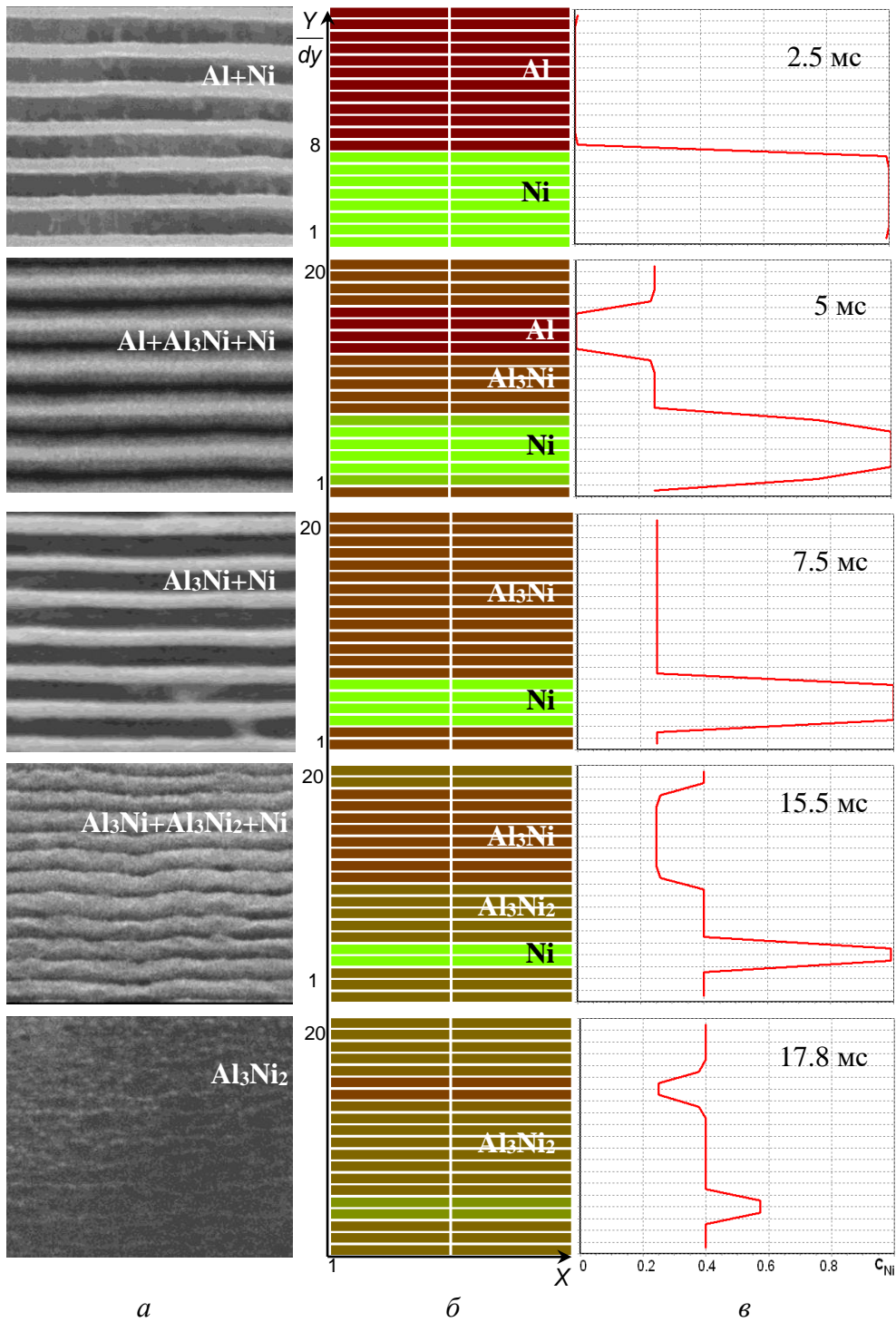


Рис. 5.34. Результати часової еволюції послідовного росту фаз:  
 (а) в експерименті [60] з відпалу мультишаруватої фольги NiAl;  
 (б) у мезоскопічній моделі з концентраційним профілем (в).

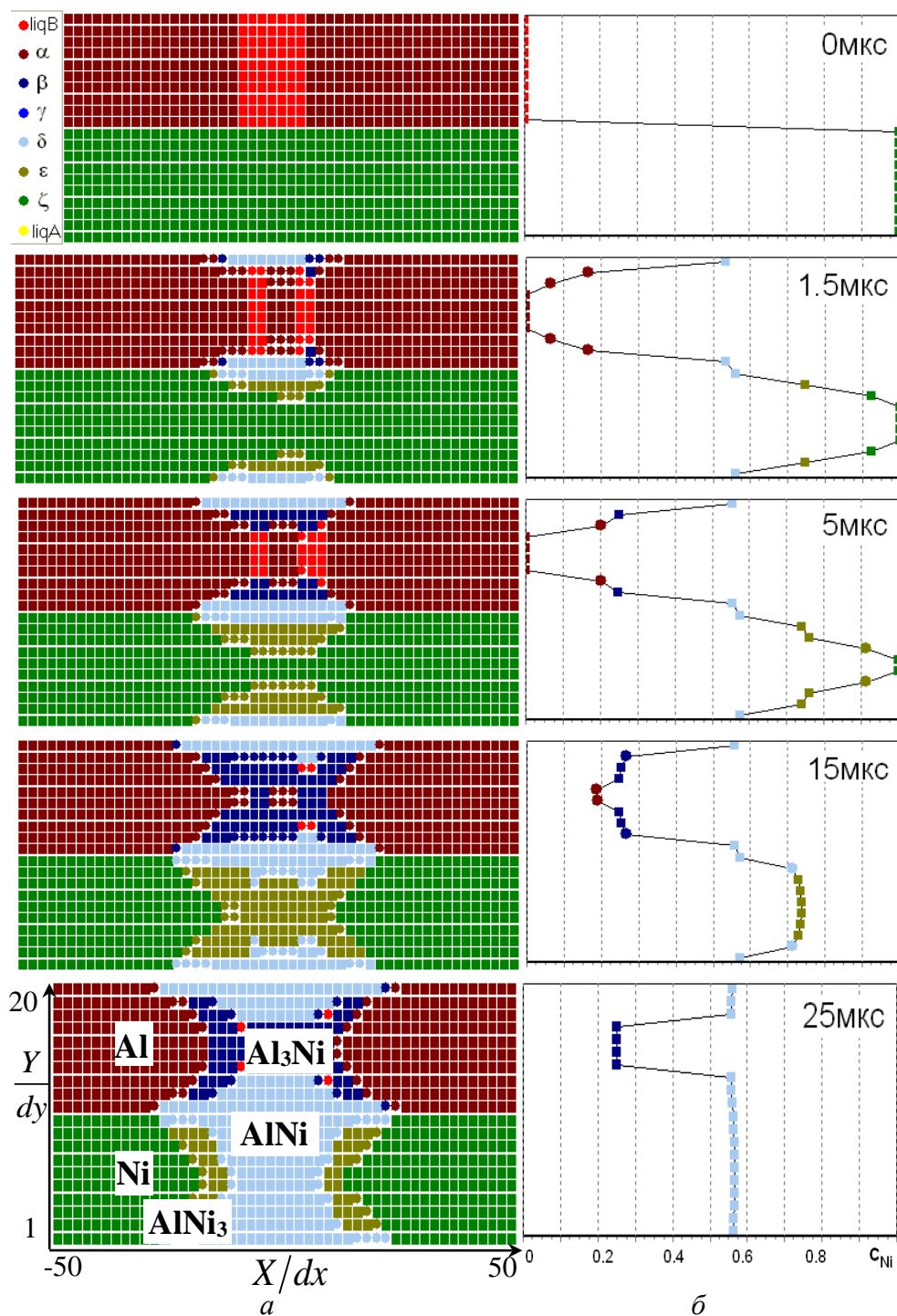


Рис. 5.35. Часова еволюція концентраційного поля (а) при неізотермічному режимі фазоутворення у мультишарі  $AlNi$  з періодом 100 нм (вісь  $Y$ ) та концентраційний профіль для  $X/dx = 50$  (б).

Лише після вичерпання чистих компонентів продовжує розширюватися прошарок  $\delta$ -фази (15 мкс). При цьому відбувається найактивніше тепловідділення.

При температурах 1000–1100 К  $\delta$ -фаза має досить широкий інтервал гомогенності (0.46;0.62). Внаслідок цього спочатку  $\delta$ -фаза має пересичення по компоненту В, яке поступово зменшується по мірі надходження компонента А (25 мкс, рис. 5.35). Це свідчить про контроль дифузійного процесу  $\beta$ -фазою, що суперечить співвідношенню дифузійних параметрів (Таблиця 5.3) – при вказаних температурах  $\beta$ -фаза має вищий коефіцієнт дифузії, ніж фаза  $\varepsilon$ . Причиною такої невідповідності, на нашу думку, є використання постійних термодинамічних стимулів фазових перетворень. Вони вибрані таким чином, що фаза  $\gamma$  є термодинамічно невігідною. Але за діаграмою стану при температурах, нижчих 1400 К,  $\gamma$ -фаза мусить утворюватися. Тобто у програмі хімічні потенціали визначаються за (5.108) з урахування існування  $\gamma$ -фази з концентраційним інтервалом (0.37;0.42). Це свідчить про необхідність обов'язкового узгодження термодинамічних стимулів перетворень з табульованою діаграмою стану шляхом їх підгонки під ширину інтервалів гомогенності фаз при різних температурах.

### 5.10.3. Аналіз критерію горіння/гасіння у багатофазній системі в рамках мезоскопічного підходу

Мезоскопічна модель в описаній реалізації виявилася досить затратною щодо комп'ютерного часу і, відповідно, непридатною для моделювання еволюції профілю СВС-фронт. Більше того, як було показано у параграфі 5.6, для коректного опису поширення фронту та розрахунку його характеристик потрібно враховувати зовнішнє тепловідведення.

Урахування зовнішнього тепловідведення вимагає:

- а) ввести у модель тепловідвідні пластини з обох боків фолії (або хоча б з одного), товщини яких  $H_p$  повинні забезпечувати температуру навколишнього середовища на їх зовнішній поверхні;
- б) відмовитися від періодичних граничних умов для бінарного півперіоду фолії при розв'язуванні рівняння теплопровідності, оскільки при боковому тепловідведенні бінарні прошарки фолії перестають бути рівноцінними – поперечний температурний профіль у фолії не встигає вирівнюватися, внаслідок чого крайні прошарки фолії зазнають більшого тепловідведення порівняно з

внутрішніми (як показали детальні дослідження поперечний градієнт температури у фолії є суттєвим).

Вибір значення товщини пластини  $H_p$  у нашій моделі визначається шириною перпендикулярного до площини фолії температурного профілю (формула (5.46) і П5.17 з пункту 5.6.1) при його виході на температуру навколишнього середовища  $T_0$ . Це значення менше, ніж реальні товщини пластин при зварюванні, але становить сотні мікрон, тому при лінійному розмірі мезокомірки моделі  $4l/10 \sim 1 \div 10$  нм кількість мезоскопічних комірок повинна перевищувати десятки тисяч лише вздовж вісі  $Y$ . Якщо при відмові від періодичних умов описувати всі прошарки фолії з внутрішнім розбиттям кожного, то кількість комірок системи перевищить мільйон. За розумний час комп'ютерного експерименту неможливо отримати часову еволюцію СВС-фронтів для вивчення осциляційного режиму чи дослідження критерію горіння/гасіння.

Вибір значення товщини пластини  $H_p$  у нашій моделі визначається шириною перпендикулярного до площини фолії температурного профілю (формула (5.46) і П5.17) при його виході на температуру навколишнього середовища  $T_0$ . Це значення менше, ніж реальні товщини пластин при зварюванні, але становить сотні мікрон, тому при лінійному розмірі мезокомірки моделі  $4l/10 \sim 1 \div 10$  нм кількість мезоскопічних комірок повинна перевищувати десятки тисяч лише вздовж вісі  $Y$ . Якщо при відмові від періодичних умов описувати всі прошарки фолії з внутрішнім розбиттям кожного, то кількість комірок системи перевищить мільйон. За розумний час комп'ютерного експерименту неможливо отримати часову еволюцію СВС-фронтів для вивчення осциляційного режиму чи дослідження критерію горіння/гасіння.

Для оптимізації обчислень ми укрупнили сітку по температурі до  $dy^T = 4l$ , вважаючи у нанометричному бінарних прошарках перерозподіл тепла майже миттєвим порівняно з дифузійним процесом.

Щоб врахувати температурний градієнт у фолії внаслідок тепловідведення, описали поперечний профіль температури у фолії параболою:

$$T_f^{an}(x, y) = T_{vertex}(x) - b(x)y^2 \quad (5.109)$$

Для визначення коефіцієнта  $b$  використали оцінку (5.47) густини теплового потоку через одиницю площі поверхні фолії. Якщо профіль реакції розтягнутий і ширина фронту реакції  $L_f = V_f \tau_f$  більша товщини

фолії  $L_f \gg H$ , то густина потоку тепла є обернено пропорційною ширині фронту:

$$j_Q^y = \frac{\kappa_p \cdot \eta}{2\sqrt{\pi}} \frac{T_f - T_0}{L_f}. \quad (5.110)$$

Якщо профіль локалізований  $H \geq L_f$ , то тепловідведення контролюватиметься процесом тепловиділення у фолії з густиною потоку

$$j_Q^y = 3\kappa \cdot \eta \frac{T_f - T_0}{H}. \quad (5.111)$$

Після низки математичних перетворень універсальний для обох випадків коефіцієнт  $b$ :

$$b = \frac{\kappa_p \frac{\bar{T}_f(x) - T_0}{2\sqrt{\pi}L_f}}{\kappa H + \frac{\kappa_p \frac{6}{2\sqrt{\pi}L_f}}{H^2}}, \quad (5.112)$$

де  $\bar{T}_f(x)$  – середня температура у даному перерізі фолії  $x$ ,  $L_f$  визначається як середня квадратична дисперсія температурного профілю.

Таким чином, при розрахунку температурного поля можна укрупнити комірки температурного поля по вісі  $Y$  до товщини фолії  $dy^T = H$ . Це дозволить використати спільну рівномірну сітку для розв'язку рівняння теплопровідності у фолії і пластинах. Температурний профіль у поперечному до площини і фронту СВС напрямі однією точкою опише температуру у фолії та з деталізацією до  $H$  температуру в пластинах.

Отже, у спрощеній моделі використовуються окремі сітки  $dx \times dy^T$  з  $dy^T = H$  для чисельного розв'язування рівняння теплопровідності;  $dx \times dy^c$  з  $dy^c = 4l/10$  – рівняння дифузії.

Наступним кроком спрощення мезоскопічної моделі для підвищення швидкодії є заміна чисельного розрахунку температурного поля у тепловідвідних пластин аналітичною формулою аналогічно до процедури у параграфі 5.6. Для визначення градієнта температури на інтерфейсі фолія/пластини оцінюється тепловідведення лише за час проходження фронту  $\tau_f$ , оскільки на інтенсивність реакції та швидкість руху фронту температура впливає лише безпосередньо на часовому інтервалі  $\tau_f$ . При цьому ширина фронту  $L_f$  у формулі (5.112)

може бути визначена через аналітичну оцінку швидкості, яка, в свою чергу, визначається температурою фронту  $V_f(T_f)$ .

Таким чином, розв'язок рівняння теплопровідності зводиться до одновимірної задачі лише у ланцюжку комірок фолії вздовж вісі  $X$  з урахуванням зовнішнього тепловідведення через параболічне наближення (5.109), (5.112):

$$\left. \frac{\partial T(x)}{\partial t} \right|_{y=0} = \frac{\Omega \kappa}{3k_B} \left( \left. \frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} \right|_{y=0} - 2\eta b \right). \quad (5.113)$$

*in foil*

Спрощені варіанти мезоскопічної моделі було використано для дослідження порогової поведінки системи «горіння/гасіння» в залежності від товщини фолії  $H$  та ефективності контакту  $\eta$ .

Порівняння різних підходів до спрощення мезоскопічної моделі дає якісно однакові результати при кількісній розбіжності до 30 відсотків. Можливим поясненням може бути використання аналітичної оцінки ширини фронту  $L_f$ , що призводить до зниження швидкості фронту і завищеного тепловідведення.

Якісно результати мезоскопічного моделювання підтверджують лінійну залежність  $\eta_{cr}(H)$  в аналітичній оцінці (5.52) порогового значення коефіцієнта ефективності контакту  $\eta_{cr}$  від товщини фолії  $H$ . Критична швидкість відведення тепла  $U_{cr}$ , яка залежить від ефективності контакту та при якій відбувається гасіння, була оцінена з лінійної апроксимації  $\eta_{cr}(H)$  з урахуванням формули (5.50). Наприклад,  $U_{cr}$  дорівнює 2.79 м/с для фолії з періодом мультишару 10 нм та характеристиками матеріалу тепловідвідних пластин  $\kappa_p = 46.055 \text{ Вт/мК}$ ,  $a_p^2 = 3.37 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  при  $T_0 = 300 \text{ К}$ .

На відміну від температури і швидкості фронту, які ведуть себе немонотонно при зміні періоду мультишару в умовах зовнішнього тепловідведення критична швидкість тепловідведення монотонно спадає при збільшенні періоду мультишару за гіперболічним законом.

## Висновки до розділу 5

1. Швидкості поширення СВС-фронту і температурні профілі розраховані як у припущенні стаціонарності, так і без нього (накладання умови стаціонарного розв'язку ще не гарантує його стійкості).

2. Стаціонарні режими СВС для одно- і двостадійної реакції отримано в моделі процесу реакційної дифузії в мультишаруватій фолії, коли локальне тепловиділення пов'язане не з самим процесом взаємної дифузії, а з рухом міжфазних меж, тобто зі зміною об'єму вихідних і проміжних фаз.

3. Підтверджено немонотонність залежності швидкості СВС-фронту від періоду мультишару. Показано, що максимальна швидкість фронту досягається при одному й тому ж значенні частки прошарку фолії, у якому можливе фазоутворення.

4. Контролюючим фактором ефективного коефіцієнта реакційної дифузії при високих температурах є концентрація вакансій, яку визначають два конкуруючі ефекти:

- інерційність вакансійної підсистеми різко сповільнює дифузійний процес при СВС і призводить до падіння швидкості фронту за обернено пропорційним законом від кореня із довжини вільного пробігу вакансій;
- початкове вакансійне пересичення, що виникає у процесі виготовлення фолій, частково компенсує інерційність вакансійної підсистеми; для повної компенсації концентрація нерівноважних вакансій повинна сягати порядку  $10^{-3}$ .

5. Фінальна температура фронту двостадійної реакції визначається адитивно стимулами утворення окремих фаз з чистих компонентів чи проміжних фаз з урахуванням їх стехіометрії та частки початкового прошарку першої фази. Однак температура фронту в точці переходу між стадіями не відповідає максимальній температурі попередньої стадії внаслідок теплового обміну між зонами фронту, що відповідають фазам.

6. Отримати стаціонарний у просторі режим поширення СВС-фронту двостадійної реакції можна при досягненні спільної швидкості руху фронту на обох стадіях реакції за рахунок просторового перерозподілу тепла між ними.

7. Швидкість руху фронту СВС визначається не лише термодинамічними і кінетичними характеристиками реакції, а й стадійністю дифузійного процесу (послідовністю фазових перетворень у фронті). Якщо при двостадійній реакції перша фаза має вищий коефіцієнт дифузії або менший термодинамічний стимул порівняно з другою (режим управління), то швидкість двостадійної реакції збільшиться порівняно з одностадійними реакціями.

8. Отримано аналітичні оцінки температури і швидкості фронту для мультишаруватої фолії з нанорозмірним періодом та перевірено у феноменологічних моделях.



9. Гасіння СВС-реакції має пороговий характер. Його можна уникнути при збільшенні товщини фолії, частки прошарку фолії, в якому можливе фазоутворення, погіршенні теплового контакту із навколишнім середовищем, підвищенні температури навколишнього середовища. Порогова швидкість тепловідведення обернено пропорційна товщині фолії.

10. Критична товщина фолії, при якій виникає гасіння реакції, пропорційна ефективності контакту із тепловідвідним середовищем, ступеневе залежить від термодинамічного стимулу й експоненційно від енергії активації дифузії з параметрами, на які впливає ефективність та початкова температура фолії.

11. Немонотонність залежності швидкості фронту від періоду мультишару при нестационарному режимі зберігається.

12. Нестійкість фронту, як і розбіжність швидкостей при стаціонарному й нестационарному режимах, визначається не абсолютним значенням швидкості, а ефективністю фолії: чим менший коефіцієнт ефективності фолії, тим сильніша нестійкість, тим більше падіння середньої швидкості порівняно зі швидкістю в стаціонарному режимі.

13. Для мультишаруватих фолій встановлено відповідність між умовою на коефіцієнт у правилі Вант-Гоффа і необхідною умовою поширення хвилі горіння Зельдовича-Мержанова.

14. Враховуючи, що мультишарувата фолія є сильно нерівноважною системою (характерний час реакції суттєво менший часу релаксації дефектної системи до рівноваги), то використання табличних даних енергії активації та стимулів для прогнозування СВС-реакції є нереалістичними. Замість цього часто достатнім є використання певних ефективних термодинамічних і дифузійних параметрів, які можна визначити із модельних експериментів з мультишаруватою фолією. Розроблено алгоритм оберненої задачі для одно- і двостадійної реакції, яка на виході дає ефективні дифузійні та термодинамічні параметри. Алгоритм базується на вимірюванні максимальної температури і швидкості фронту у штучно зістарених фоліях з відомими температурами і часами старіння.

15. За результатами розв'язування оберненої задачі показана можливість існування періоду релаксації нерівноважних вакансій на ранніх стадіях старіння фолії.

## Перспективи

1. Урахування у феноменологічній моделі вакансійної підсистеми (джерел/стоків вакансій та вакансійного пересичення) суттєво впливає на характеристики фронту СВС. Бажано враховувати вплив вакансійної підсистеми в аналітичних оцінках швидкості та максимальної температури фронту реакції. Це дозволить удосконалити алгоритм оберненої задачі й автоматично врахувати ефекти, спричинені відхиленням концентрації вакансій від рівноважної.

2. Бажано провести детальні дослідження переключення між режимами багатостадійної реакції при СВС у залежності від характеристик системи, оскільки режим визначає аналітичний опис, який використовується у прогностичних моделях та при визначенні енергетичних і дифузійних характеристик системи від термодинамічних стимулів фаз.

3. З експериментів відомо, що на послідовність фазоутворення, а отже і характеристики фронту, впливають умови ініціювання реакції. Тому доцільно проаналізувати у запропонованих моделях вплив ініціації реакції на умови поширення фронту.

4. Помічено кореляцію морфологічних особливостей поверхні фоль та послідовності фазоутворення у них. Для перевірки припущення, що характеристики гофру залежать від стадійності реакції і вказують на нестационарний режим фронту, бажано розвинути феноменологічну модель одностадійної нестационарної реакції на випадок послідовного фазоутворення і дослідити особливості осциляційних режимів від співвідношення характеристик окремих фаз.

5. Бажано експериментально проаналізувати можливість кореляції характеристик рифлення на поверхні фоль та характеристик автоколивних режимів. У разі підтвердження зв'язку це дало б ще один метод експрес-аналізу особливостей фазоутворення та оцінки ефективності фоль.

Результати розділу 5 використовують матеріали статей авторів [61-71].

---

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5:

1. Mann, A. B., Gavens, A. J., Reiss, M. E., Van Heerden, D., Bao, G., & Weihs, T. P. (1997). Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils. *Journal of applied physics*, 82(3), 1178–1188.

2. Trenkle, J. C., Koerner, L. J., Tate, M. W., Gruner, S. M., Weihs, T. P., & Hufnagel, T. C. (2008). Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils. *Applied Physics Letters*, 93(8), 081903.
3. Tao, N. R., Wang, Z. B., Tong, W. P., Sui, M. L., Lu, J., & Lu, K. (2002). An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment. *Acta materialia*, 50(18), 4603–4616.
4. Семенов, Н. Н. (1930). Цепные реакции. *Успехи физических наук*, 10(2), 191–223.
5. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems*. John Wiley & Sons.
6. Ковалев, О. Б., & Неронов, В. А. (2004). Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия. *Физика горения и взрыва*, 40(2), 52–60.
7. Gusak, A. M., & Yarmolenko, M. V. (1993). A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples. *Journal of applied physics*, 73(10), 4881–4884.
8. Струнин, В. А., & Манелис, Г. Б. (2004). Влияние газофазной реакции на характеристики горения слоевой системы «сэндвич». *Физика горения и взрыва*, 40(3), 22.
9. Рогачев, А. С., Григорян, А. Э., Илларионова, Е. В., Канель, И. Г., Мержанов, А. Г., Носырев, А. Н., ... & Цыганков, П. А. (2004). Безгазовое горение многослойных биметаллических нанопленок Ti/Al. *Физика горения и взрыва*, 40(2), 45–51.
10. Gavens, A. J., Van Heerden, D., Mann, A. B., Reiss, M. E., & Weihs, T. P. (2000). Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils. *Journal of Applied Physics*, 87(3), 1255–1263.
11. Morris, C. J., Marya, B., Zakar, E., Barron, S., Fritz, G., Knio, O., ... & May, C. (2010). Rapid initiation of reactions in Al/Ni multilayers with nanoscale layering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(2), 84–89.
12. Khina, B. B. (2008). Effect of mechanical activation on SHS: Physicochemical mechanism. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 17(4), 211–217.
13. Gachon, J. C., Rogachev, A. S., Grigoryan, H. E., Illarionova, E. V., Kuntz, J. J., Kovalev, D. Y., ... & Tsygankov, P. A. (2005). On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms. *Acta Materialia*, 53(4), 1225–1231.

14. Janssen, M. M. P., & Rieck, G. D. (1967). Reaction diffusion and Kirkendall-effect in the nickel-aluminum system. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 239(9), 1372–1385.
15. Poate, J. M., Tu, K. N., & Mayer, J. W. (Eds.). (1978). *Thin films: interdiffusion and reactions*. John Wiley & Sons.
16. Baras, F., & Politano, O. (2011). Molecular dynamics simulations of nanometric metallic multilayers: Reactivity of the Ni-Al system. *Physical Review B*, 84(2), 024113.
17. Gusak, A. M., Bogatyrev, A. O., Kovalchuk, A. O., Kornienko, S. V., Lucenko, G. V., Lyashenko, Y. A., ... & Zaporoghets, T. V. (2004). Nucleation and Growth in Nanosystems: Some New Concepts. *Успехи физики металлов*.
18. Зельдович, Я. Б., & Франк-Каменецкий, Д. А. (1938). Теория теплового распространения пламени. *Журнал физической химии*, 12(1), 100–105.
19. Armstrong, R., & Koszykowski, M. (1988). Combustion theory for sandwiches of alloyable materials. *Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials*, 88–99.
20. Зельдович, Я. Б., Баренблатт, Г. И., Либрович, В. Б., & Махвиладзе, Г. М. (1980). *Математическая теория горения и взрыва*. М.: Наука.
21. Вольперт, В. А., & Кришеник, П. М. (1986). Устойчивость распространения двухстадийной волны горения в режиме управления. *Физика горения и взрыва*, 22(2), 24–32.
22. Мержанов, А. Г., Руманов, Э. Н., & Хайкин, Б. И. (1972). Многозонное горение конденсированных систем. *Прикладная Механика и Техническая Физика*, 6, 99–105.
23. Ustinov, A. I., Falchenko, Y. V., Ishchenko, A. Y., Kharchenko, G. K., Melnichenko, T. V., & Muraveynik, A. N. (2008). Diffusion welding of  $\gamma$ -TiAl based alloys through nano-layered foil of Ti/Al system. *Intermetallics*, 16(8), 1043–1045.
24. Ищенко, А. Я., Фальченко, В. Ю., Устинов, А. И., Мовчан, Б. А., Харченко, Г. К., Муравейник, А. Н., ... & Руденко, А. Э. (2007). Диффузионная сварка микродисперсного композита АМг-27%  $Al_2O_3$  с применением нанослойной фольги Ni/Al. *Автоматическая сварка*, 7, 5–9.
25. Патон, Б. Е., Ищенко, А. Я., & Устинов, А. И. (2008). Применение нанотехнологии неразъемного соединения перспективных легких металлических материалов для аэрокосмической техники. *Автоматическая сварка*, 12, 5–12.
26. [Электронный ресурс]: <https://www.indium.com/products/nanofoil/>.

27. Мержанов, А. Г., Филоненко, А. К., & Боровинская, И. П. (1973). Новые явления при горении конденсированных систем. *Докл. АН СССР*, 208(4), 892.
28. Григорян, А. Э., Елистратов, Н. Г., Ковалев, Д. Ю., Мержанов, А. Г., Носырев, А. Н., Пономарев, В. И., ... & Цыганков, П. А. (2001). Автоволновое распространение экзотермических реакций в тонких многослойных пленках системы Ti–Al. *Докл. АН*, 381(3), 368–372.
29. Вилунов, В. Н. (1984). *Теория зажигания конденсированных веществ*. Наука.
30. Мержанов, А. Г., & Аверсон, А. Э. (1970). *Современное состояние тепловой теории зажигания*. Препринт. М.: ИХФ АН СССР.
31. Jayaraman, S., Knio, O. M., Mann, A. B., & Weihs, T. P. (1999). Numerical predictions of oscillatory combustion in reactive multilayers. *Journal of Applied Physics*, 86(2), 800–809.
32. Циглер, Г., & Баренблатта, Г. И. (1966). *Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды*: Пер. с англ. Москва: Мир.
33. Moroz, A. (2010). Cooperative and collective effects in light of the maximum energy dissipation principle. *Physics Letters A*, 374(19–20), 2005–2010.
34. Svoboda, J., Turek, I., & Fischer, F. D. (2005). Application of the thermodynamic extremal principle to modeling of thermodynamic processes in material sciences. *Philosophical Magazine*, 85(31), 3699–3707.
35. Грехова М. Т. (1981). *Автоволновые процессы в системах с диффузией*. Горький: Институт прикладной математики АН СССР.
36. Rogachev, A. S., & Baras, F. (2007). Models of SHS: An overview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 16(3), 141–153.
37. Кришеник, П. М., Мержанов, А. Г., & Шкадинский, К. Г. (2002). Нестационарные режимы превращения многослойных гетерогенных систем. *Физика горения и взрыва*, 38(3), 70–79.
38. Shteinberg, A. S., Shcherbakov, V. A., & Munir, Z. A. (2001). Kinetics of combustion in the layered Ni–Al system. *Combustion science and technology*, 169(1), 1–24.
39. Мержанов, А. Г. (1976). Проблемы горения в химической технологии и металлургии. *Успехи химии*, XLV(5), 827–848.
40. Новожилов, Б. В. (1973). *Нестационарное горение твердых ракетных топлив*.
41. Зельдович, Я. Б. (1984). *Химическая физика и гидродинамика*. Избр. тр. М.: Науки.

42. Мержанов, А. Г., Руманов, Э. Н. (1987). Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике. *Успехи физических наук*, 151(4), 553–593.
43. Rogachev, A. S., Grigoryan, A. E., Illarionova, E. V., Merzhanov, A. G., Nosyrev, A. N., Sachkova, N. V., ... & Tsygankov, P. A. (2004). Gasless combustion of Ti–Al bimetallic multilayer nanofoils. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 40(2), 166–171.
44. Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Mercedes, M., & Varma, A. (2004). Microstructural correlations between reaction medium and combustion wave propagation in heterogeneous systems. *Chemical engineering science*, 59(22–23), 5099–5105.
45. Trenkle, J. C., Wang, J., Weihs, T. P., & Hufnagel, T. C. (2005). Microstructural study of an oscillatory formation reaction in nanostructured reactive multilayer foils. *Applied physics letters*, 87(15), 153108.
46. Huntington, H. B., & Grone, A. R. (1961). Current-induced marker motion in gold wires. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 20(1–2), 76–87.
47. Gleiter, H. (1992). Diffusion in nanostructured metals. *Physica status solidi (b)*, 172(1), 41–51.
48. Michaelsen, C., Barmak, K., & Weihs, T. P. (1997). Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 3167–3186.
49. Qiu, X., Liu, R., Guo, S., Graeter, J. H., Kecskes, L., & Wang, J. (2009). Combustion synthesis reactions in cold-rolled Ni/Al and Ti/Al multilayers. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40(7), 1541–1546.
50. Smithells, C. J., Gale, W. F., & Totemeier, T. C. (2004). *Smithells Metals Reference Book* 8th edn Elsevier Butterworth.
51. Van Loo, F. J. J., Rijnders, M. R., Rönkä, K. J., Gülpen, J. H., & Kodentsov, A. A. (1997). Solid state diffusion and reactive phase formation. *Solid State Ionics*, 95(1–2), 95–106.
52. Knepper, R., Snyder, M. R., Fritz, G., Fisher, K., Knio, O. M., & Weihs, T. P. (2009). Effect of varying bilayer spacing distribution on reaction heat and velocity in reactive Al/Ni multilayers. *Journal of Applied Physics*, 105(8), 083504.
53. Blobaum K. J., Van Heerden, D., Gavens, A. J., Weihs, T. P. (2003). Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub> phase and analysis of its formation. *Acta Mater*, 51, 3871–3884.

54. Trenkle, J. C., Koerner, L. J., Tate, M. W., Gruner, S. M., Weihs, T. P., Hufnagel, T. C. (2008). Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils. *Appl. Phys. Lett.*, 93, 081903–3.
55. Washington, E. B., Aurongzeb, D., Osborne, D. T., Berg, J. M., Holtz, M., & Temkin, H. (2005). Spatial oscillation in SHS of Ni/Al multilayer foils: measurements and models. *In ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 42193, 13–18.
56. Khusid, B. M., Kulebyakin, V. V., Bashtovaya, E. A., & Khina, B. B. (1999). Mathematical and experimental modelling of quenching a self-propagating high-temperature synthesis process. *International journal of heat and mass transfer*, 42(22), 4235–4252.
57. Хусид, Б. М., Хина, Б. Б., & Зуй, В. (1992). Численное исследование закалки состояния вещества в волне СВС при протекании двухстадийной реакции Куанг, ЕА Баштовая. *Физика горения и взрыва*, 28(4), 76.
58. Гусак, А. М., Богатырев, А. О. (1994). Начальная стадия реакционной диффузии: несколько новых результатов. *МФИНТ*, 16(9), 28–38.
59. Самсонов, Г. В., Виницкий, Г. В. (1976). *Тугоплавкий соединения*. Металлургия.
60. Устинов, А. И., Олиховская, Л. А., Мельниченко, Т. В., Шишкин, А. Е., & Матвиенко, Я. И. (2008). Твердофазные реакции при нагреве многослойных фольг Al/Ti, полученных методом электронно-лучевого осаждения. *Современная электрометаллургия*, 2, 21–28.
61. Zaporozhets, T. V., Gusak, A. M., & Ustinov, A. I. (2010). Modeling of steady SHS reaction in nanofoils (Phenomenological model): 1. Single-stage reaction. *Adv. Electrometall.*, 1, 40–46.
62. Zaporozhets, T. V., Gusak, A. M., & Ustinov, A. I. (2012). Modeling of Steady SHS Reaction in Nanofoils: 2. Comparative analysis of single- and double-stage reactions. *Adv. Electrometall.*, 3, 38–47.
63. Zaporozhets, T. V., Gusak, A. M., & Ustinov, A. I. (2010). SHS reactions in nanosized multilayers: Analytical model versus numerical one. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 19(4), 227–236.
64. Zaporozhets, T. V., & Gusak, A. (2011). Role of Finite Vacancy Relaxation Rate at SHS Reactions in Nanosized Multilayers. *In Defect and Diffusion Forum*, 309, 215–222. Trans Tech Publications Ltd.
65. Zaporozhets, T. V., Gusak, A. M., & Ustinov, A. I. (2011). Conditions of propagation of the SHS reaction front in nanolayered foils in contact with heat-conducting material. *The Paton Welding Journal*, 8, 37–41.

66. Zaporozhets, T. V., Gusak, A. M., & Ustinov, A. I. (2011). Extinguishing Threshold of SHS Reaction in Nanolayered Foils under Heat Sink Conditions. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, 33(8), 1075-1081.
67. Осташевська, О. А., Запорожець, Т. В. (2012). Осциляційний режим ВСС-реакцій у мультишарових плівках. *МФУНТ*, 34(3), 367–376.
68. Запорожець, Т. В., Полосухіна, С. А. (2009). Комп'ютерна модель для мезоскопічного опису фазоутворення у багатошарових наноплівках. *Вісник Черкаського університету*, 171, 28–39.
69. Марченко, О. А., Запорожець, Т. В. (2013). Критерій проходження реакції високотемпературного синтезу, що самопоширюється, у нан шаруватих фольгах в умовах зовнішнього тепловідведення (мезоскопічна модель). *Журнал нано- та електронної фізики*, 5(3), 03041–6.
70. Zaporozhets, T. V., Gusak, A. M., Korol, Y. D., & Ustinov, A. I. (2013). Inverse problem for SHS in multilayer nanofoils: Prediction of process parameters for single-stage SHS reaction. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 22(4), 222–231.
71. Zaporozhets, T. V., & Korol, Y. D. (2016) The Inverse-Problem Approach for Forecasting Characteristics of a Self-Propagating High-Temperature Synthesis in Multilayer Foils in View of Competitive Formation of Phases. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, 38, 1541–1560.



## РОЗДІЛ 6

### ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПАДУ І ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

(В. М. Пасічна, М. О. Пасічний, А. М. Гусак)

#### **6.1. Залежність інкубаційного часу від концентрації твердого розчину – стохастичний метод середнього поля vs Монте-Карло метод**

Нуклеація в фізиці матеріалів, як перший етап фазових перетворень першого роду, є досі предметом інтенсивної дискусії, яка стосується вибору шляху еволюції, застосовності загальних термодинамічних критеріїв, конкуренції між різними місцями гетерогенної нуклеації. Зародкоутворення є важливим не тільки якщо інкубаційний час є великим. Навіть якщо нуклеація відбувається швидко, але при цьому система має декілька можливих варіантів шляхів еволюції, то важливо, на якому з цих шляхів нуклеаційний бар'єр мінімальний; Адже система обирає шлях з мінімальним інкубаційним часом (тобто зазвичай з мінімальним нуклеаційним бар'єром). Ця картина описується всім відомим правилом Оствальда [1-3]. Отже, дуже важливо мати чіткий алгоритм для обрахунку інкубаційного часу для всіх можливих шляхів еволюції. Один із цих алгоритмів реалізовується класичною теорією нуклеації (CNT) [4-8], інший – узагальненим підходом Гіббса, запропонованим не так давно Ю. Шмельцером та його співавторами [9-11]. Внаслідок експериментальних складнощів із вимірюванням параметрів зародкоутворення, більше уваги приділяється саме моделюванню. Найбільш поширеними є чисельний розв'язок рівняння Фоккера-Планка та моделювання методом Монте-Карло [12]. В цьому параграфі ми згадаємо для порівняння ще один метод моделювання нуклеації – стохастичний кінетичний метод середнього поля (Stochastic Kinetic Mean-Field method – SKMF), спеціально розроблений для розгляду проблем нуклеації [13-15]. Ми почнемо з проблеми гомогенної нуклеації на початковій стадії розпаду метастабільного твердого розчину. А саме, ми знаходимо залежність середнього часу нуклеації від пересичення та температури двома методами – Монте-Карло та SKMF, і порівнюємо результати цих двох методів з передбаченнями CNT.

### 6.1.1. Застосування класичної теорії нуклеації (CNT) до розпаду метастабільного регулярного твердого розчину

Нижче ми називаємо інкубаційним часом обернену частоту зародкоутворень в одиниці об'єму, поділену на весь об'єм системи. В стаціонарному наближенні ця частота (потік зародків у просторі розмірів) обернено пропорційна експоненті від поділеного на  $kT$  нуклеаційного бар'єру та пропорційна коефіцієнту дифузії Нернста-Планка ( $D_{NP} = \frac{D_A D_B}{C_A D_A + C_B D_B}$ ) в твердому розчині. Тут  $C_A, C_B$  – відносні

атомні концентрації компонентів А та В,  $C_A + C_B = 1$ . Класичний підхід з використанням CNT для знаходження нуклеаційного бар'єру у випадку бінарного твердого розчину є наступним. Дозволимо початковій концентрації бути між бінодаллю та спінодаллю. В CNT найбільш сприятлива концентрація критичного зародка і максимальна рушійна сила, що припадає на один атом зародка, визначається правилом паралельних дотичних (нагадуємо – правило паралельних дотичних не можна плутати з правилом спільної дотичної, воно зводиться до спільної дотичної лише тоді, коли пересичення прямує до нуля):

$$\frac{\partial g(C_{eq} + \Delta C)}{\partial \Delta C} = \frac{\partial g(C_{new})}{\partial C_{new}} \equiv g' \quad (6.1.1)$$

$$\Delta g = g(C_{eq} + \Delta C) + g' \cdot (C_{new} - (C_{eq} + \Delta C)) - g(C_{new})$$

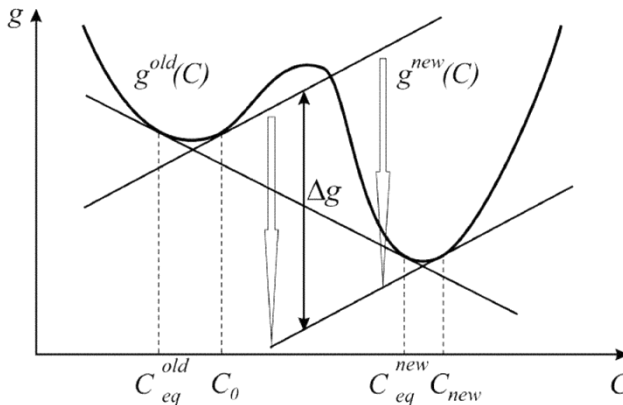


Рис. 6.1.1. Правило паралельних дотичних і максимальна рушійна сила зародкоутворення у пересиченому розчині.

Відносна атомна концентрація  $C_{new}$ , визначена правилом паралельних дотичних, є найбільш імовірною концентрацією

виникаючих зародків, відповідаючи максимальній рушійній силі зародкоутворення  $\Delta g$ , що припадає на один атом зародку.

Згідно з CNT, саме цю концентрацію має критичний зародок. В рівнянні (6.1.1) ми маємо також рівноважну концентрацію  $C_{eq}(T)$  (точка бінодалі при фіксованій температурі) та початкову концентрацію метастабільного розчину  $C_0 = C_{eq}(T) + \Delta C$ , де  $\Delta C$  зветься пересиченням. Інший, альтернативний спосіб означення величини пересичення є  $S = \ln(C / C_{eq}) = \ln\left(1 + \frac{\Delta C}{C_{eq}}\right)$ .

У випадку малих пересичень,  $\ln\left(1 + \frac{\Delta C}{C_{eq}}\right) \approx \frac{\Delta C}{C_{eq}(T)}$ . при цьому в моделі регулярного твердого розчину рівноважна концентрація, визначена правилом спільної дотичної, визначається трансцендентним рівнянням:

$$\frac{Z(1 - 2C_{eq})}{\ln \frac{1 - C_{eq}}{C_{eq}}} = \frac{kT}{E_{mix}} \quad (6.1.2)$$

### 6.1.1.1. Аналітичні наближення для малих пересичень

Елементарні математичні перетворення з використанням розкладу Тейлора для невеликих пересичень призводять до наступної формули

$$\Delta g \approx \Delta C \cdot (1 - 2C_{eq}) \left. \frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \right|_{C_{eq}} = \Delta C \cdot (1 - 2C_{eq}) \cdot \left( \frac{kT}{C_{eq}(1 - C_{eq})} - 2ZE_{mix} \right) \quad (6.1.3)$$

Тоді, у випадку гомогенної нуклеації зародка сферичної форми, висота нуклеаційного бар'єру є:

$$\frac{\Delta G^*}{kT} = \frac{1}{kT} \frac{1}{3} \gamma \cdot 4\pi \left( \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g} \right)^2 = \alpha^{theor} \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} \quad (6.1.4)$$

Тут,  $\Omega$  – атомний об'єм,  $\gamma$  -поверхневий натяг між зародком та материнською фазою,  $\Delta g$  може бути знайдено з рівняння (6.1.1) як коефіцієнт  $\alpha$ , який є функцією температури:

$$\alpha^{theor}(T) = \frac{16\pi\Omega^2 (\gamma / E_{mix})^3 \left[ \frac{C_{eq}(T)(1-C_{eq}(T))}{1-2C_{eq}(T)} \right]^2}{3(Z/2)^2 (2kT / ZE_{mix}) (2kT / ZE_{mix} - 4C_{eq}(T)(1-C_{eq}(T)))^2} \quad (6.1.5)$$

До цього моменту ми нехтували залежністю поверхневого натягу від концентрації. Насправді, у випадку твердого розчину поверхневий натяг пропорційний квадрату різниці концентрацій у материнській та новій фазах. Якщо прийняти гіпотезу про справедливість правила паралельних дотичних при нуклеації (тобто припустити, що кінетика зародкоутворення забезпечує проходження шляху еволюції через утворення зародку саме з концентрацією  $C_{new}$ , яка визначається правилом паралельних дотичних), то ця різниця залишається практично постійною під час зародкоутворення, принаймні при невеликих пересиченнях.

### 6.1.1.2. Чисельні результати для довільних пересичень

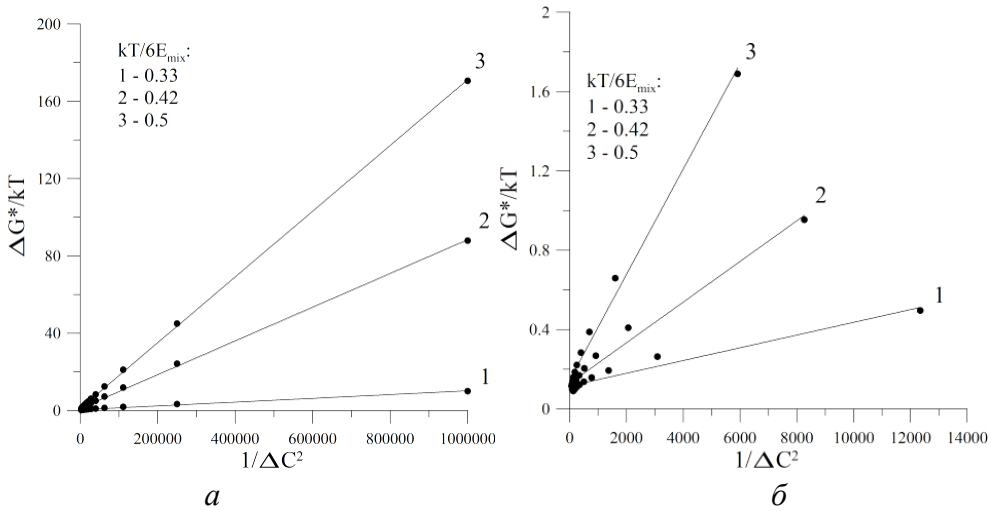


Рис. 6.1.2. Залежності висоти нуклеаційного бар'єру в CNT від  $1/(\Delta C)^2$  при різних значеннях приведеної температури добре апроксимуються лінійною функцією

$$\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{CNT} \left( \frac{kT}{6E_{mix}} \right) \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta^{CNT} \text{ для малих пересичень (а), але не так добре для більших пересичень (б).}$$

Можна також безпосередньо розрахувати приведену висоту нуклеаційного бар'єру  $\frac{\Delta G^*}{kT} = \frac{1}{3} \gamma \cdot 4\pi \left( \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g} \right)^2$  як функцію від  $1/(\Delta C)^2$ .

Прямі розрахунки показують, що залежність є насправді близька до лінійної залежності для малих пересичень (Рис. 6.1.2а), але істотно відхиляється від лінійної при більших пересиченнях (Рис. 6.1.2б):

$$\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{*CNT} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta^{*CNT} \quad (6.1.6)$$

Температурна залежність кута нахилу прямих на Рис. 6.1.2 показана на Рис. 6.1.3.

Висота нуклеаційного бар'єру може бути також виражена через параметр пересичення  $S$  (Рис. 6.1.4):

$$\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{**CNT} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**CNT} \quad (6.1.7)$$

Нахили цих залежностей залежать від приведеної температури зовсім по-різному – порівняйте Рис. 6.1.5 та 6.1.3. Звичайно, це пов'язано з досить різкою температурною залежністю  $(C_{eq})^2$ .

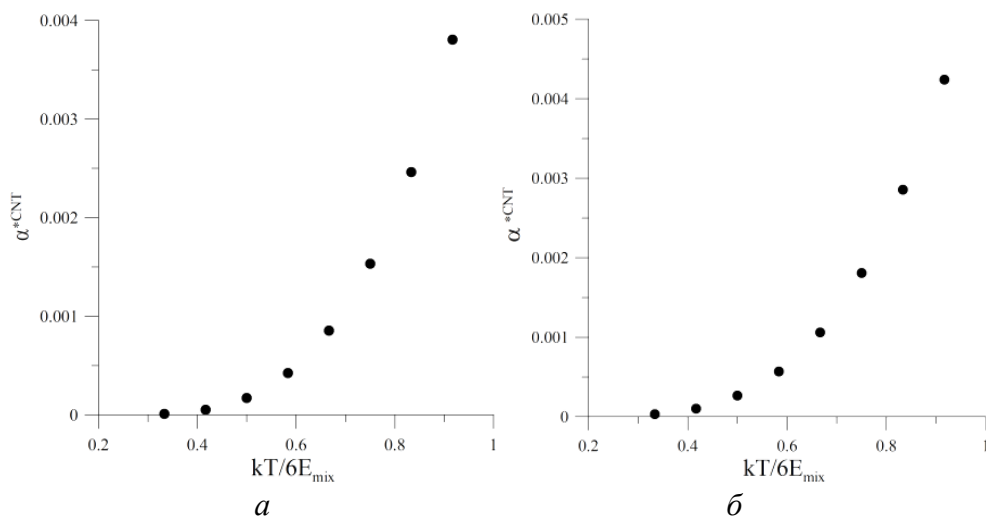


Рис. 6.1.3. Температурна залежність кутів нахилу  $\alpha^{*CNT} (kT / 6E_{mix})$  відповідно до CNT, для малих пересичень (а) та для більших (б).

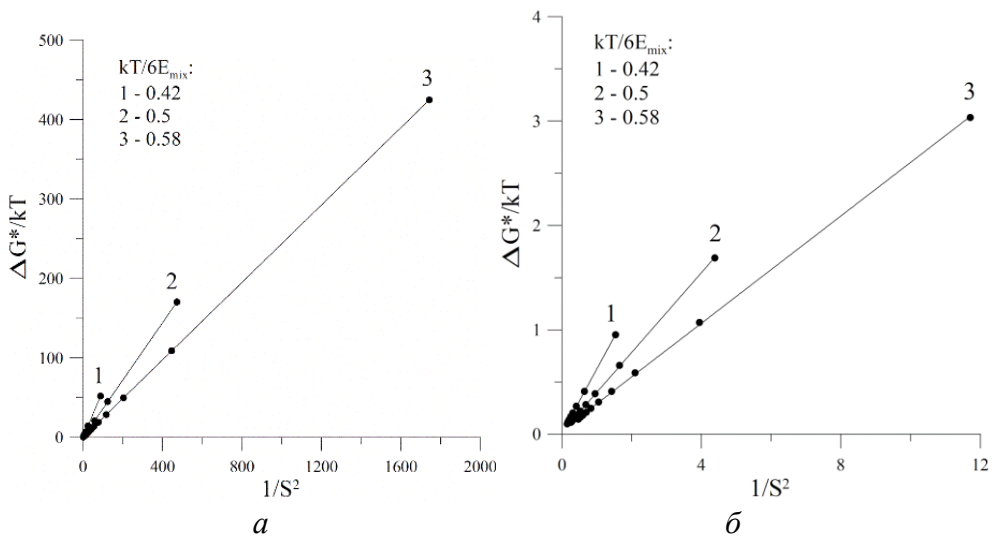


Рис. 6.1.4. Залежності приведенної висоти нуклеаційного бар'єру від оберненого квадрата альтернативного пересичення для малих пересичень (а) та для більших (б) є функціями близькими до лінійної

$$\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{**CNT} \left( \frac{kT}{6E_{mix}} \right) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**CNT}.$$

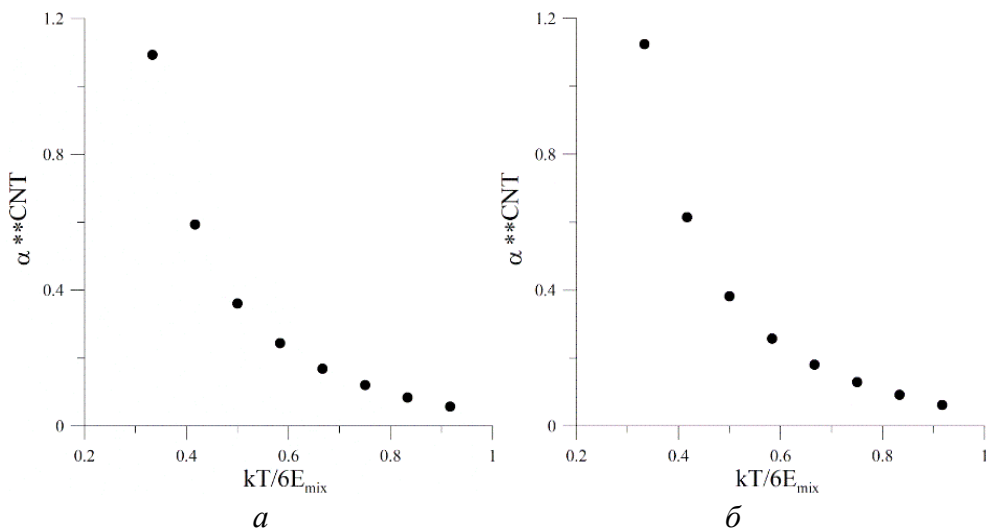


Рис. 6.1.5. Температурна залежність кута нахилу  $\alpha^{**CNT}$  в рівнянні  $\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{**CNT} \left( \frac{kT}{6E_{mix}} \right) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**CNT}$  для малих пересичень (а) та для більших (б).

Можемо побачити, що в усіх випадках, лінійна апроксимація залежності (6.1.7) є кращою ніж залежності (6.1.6) – див. Таблицю 6.1. Згідно з CNT, у випадку коли зародкоутворення контролюється об'ємною дифузією в материнській фазі, частота успішних зародкоутворень в одиниці об'єму (потік життєздатних зародків в просторі розмірів) є пропорційною експоненті, що містить суму термодинамічного та кінетичного доданків:

$$j \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q^{dif}}{kT}\right) \quad (6.1.8)$$

Таблиця 6.1.

Коефіцієнт детермінації  $R^2$  (CNT) для лінійної апроксимації (6.1.6) та (6.1.7) при різних температурах

$kT / 6E_{mix}$	Малі пересичення		Великі пересичення	
	$1/\Delta C^2$	$1/S^2$	$1/\Delta C^2$	$1/S^2$
0.33	0.9931	1	0.9556	0.9999
0.42	0.9991	1	0.9815	0.9999
0.50	0.9998	1	0.9912	0.9999
0.58	0.9999	1	0.9956	0.9998
0.67	1	1	0.9977	0.9998
0.75	1	1	0.9985	0.9998
0.83	1	1	0.9989	0.9997
0.92	1	1	0.9992	0.9996

Тут,  $\Delta G^*$  є нуклеаційним бар'єром і  $Q_{dif}$  є енергією активації взаємної дифузії в материнській фазі:

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{C_A D_A + C_B D_B} \approx \tilde{D}_0 \exp\left(-\frac{Q^{dif}}{kT}\right)$$

Цікаву дискусію про те як можливо поєднати закони Арреніуса для коефіцієнтів дифузії  $D_A$ ,  $D_B$  та для коефіцієнтів взаємної дифузії можна знайти в класичній книжці [25] і ми це не буде обговорювати тут. Ми також пропустимо обговорення в розділі 2 нашої монографії [3] про застосовність рівняння Нернста-Планка (Назарова-Гурова)

$\tilde{D}_{NP} = \frac{D_A D_B}{C_A D_A + C_B D_B}$  і рівняння Даркена  $\tilde{D}_{Darken} = C_B D_A + C_A D_B$  для різних масштабів (рівняння Нернста-Планка застосовується до нуклеаційних масштабів). Тут, є важливим те, що  $\Delta G^*$  сильно залежить від

пересичення і  $Q^{dif}$ , яке є майже константою на цьому інтервалі декількох відсотків. Інкубаційний час обернено пропорційний до частоти нуклеації, тобто

$$\tau \sim \exp\left(+ \frac{\Delta G^*(\Delta C) + Q^{dif}}{kT}\right)$$

$$\ln \tau \sim \frac{\Delta G^*(\Delta C)}{kT} + const \quad (6.1.9)$$

Поєднання рівнянь (6.1.6), (6.1.7), та (6.1.9) призводять до наступних типів залежності логарифму інкубаційного часу від оберненого квадрату пересичення:

$$\ln \tau^{CNT} \simeq \alpha^{*CNT} \cdot \frac{1}{\Delta C^2} + const \quad (6.1.10)$$

$$\ln \tau^{CNT} \simeq \alpha^{**CNT} \cdot \frac{1}{S^2} + const \quad (6.1.11)$$

## 6.1.2. Монте-Карло моделювання зародкоутворення

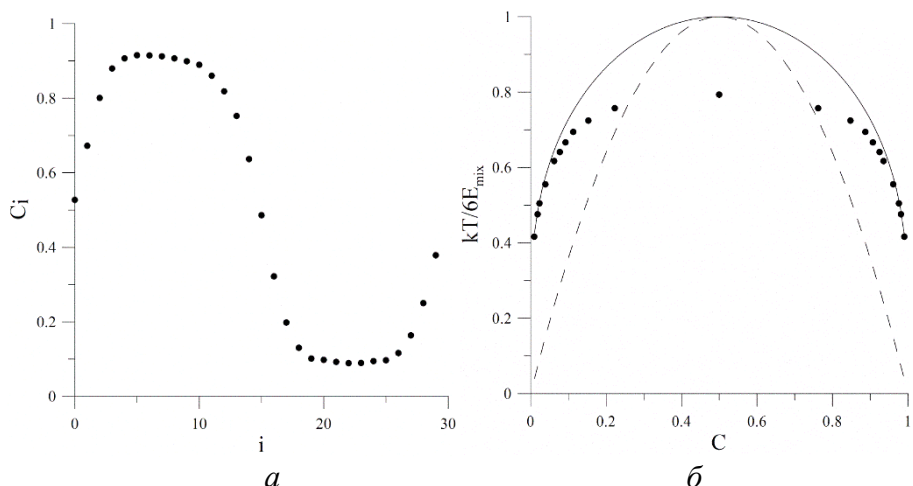
### 6.1.2.1. Фазова діаграма, розрахована за Монте-Карло моделлю

Монте-Карло модель для вивчення зародкоутворення базується на обмінному механізмі дифузії в системі з ГЦК решіткою (15x15x15x4 вузлів) з врахуванням взаємодії з найближчими сусідами у першій координаційній сфері та періодичними граничними умовами. Ми використовували алгоритм Метрополіса і “час” обраховувався в Монте-Карло кроках. Монте-Карло неявно враховує ефекти кореляції, тому фазову діаграму, отриману в наближенні середнього поля (регулярного твердого розчину) не можна застосовувати, а слід будувати МК-діаграму незалежно.

Для побудови бінодальної кривої ми застосували описаний алгоритм до дифузійних пар А-В (з періодичними граничними умовами) при різних значеннях приведеної температури  $kT/6E_{mix}$ . Застосування методу дифузійної пари для побудови фазових діаграм є відомим методом протягом десятиліть [17, 18]. В джерелах [17, 18] метод був реалізований у реальному експерименті. У віртуальному експерименті, він також використовувався при моделюванні стохастичним кінетичним методом середнього поля SKMF (Stochastic Kinetic Mean-Field) [12, 19]. Альтернативним методом побудови фазової діаграми стану є Semi-Grand Canonical Monte Carlo (SGCMC), який активно розвивається в роботах Рафала Козубського і співавторів [24,35]. Природно, що у випадку додатної енергії змішування таке моделювання неминуче закінчується



ступінчатим (дворівневим) розподілом концентрації – два плато з різними концентраціями, що відповідають точкам бінодалі на двох кінцях коноди при заданій температурі і дають нам розчинність як функцію приведеної енергії змішування – див. Рис. 6.1.6а. Отримана бінодальна крива показана на Рис. 6.1.6б. Ми порівнюємо Монте-Карло розчинність зі значеннями середнього поля.



*Рис. 6.1.6. Побудова фазової діаграми методом Монте-Карло. Типовий розподіл атомних концентрацій (усереднених по атомних площинах в напрямку нормалі до напрямку взаємної дифузії) вздовж дифузійної пари з періодичними граничними умовами (а). Бінодаль та спінодаль, розраховані в рамках звичайної моделі регулярного твердого розчину, зображені суцільною та пунктирною лініями відповідно. Точки бінодалі, отримані в результаті Монте-Карло моделювання дифузійних пар, представлені крапками. Як і слід було очікувати, МК-купол нижчий – розпад важче здійснити через ефекти ближнього порядку.*

### 6.1.2.2. Критерій зародкоутворення для Монте-Карло моделювання

Атомістичне моделювання зародкоутворення завжди мало проблеми з визначенням критерію для пошуку критичного розміру зародку. З точки зору термодинаміки, критичний розмір відповідає сідловій точці на поверхні потенціалу Гіббса як функції від концентрації зародку та його розміру, але випадковий фактор робить цю картину неоднозначною. Класична теорія нуклеації CNT враховує можливість розсмоктування закритичних зародків (не дивлячись на їх вигідність) та можливість подальшого росту докритичних зародків (не дивлячись на їх невідність) як результат випадкових блукань у просторі розмірів

(фактор Зельдовича). Таким чином, коли ми формулюємо критерій, ми стараємось визначити його із “закритичною гарантією”. Розрахуємо для кожного вузла системи загальну кількість атомів сорту А в першій координаційній сфері та позначимо її як  $S_A$ . Якщо нас цікавить утворення зародків навколо певного вузла  $(i, j, k)$ , то обрахуємо середнє значення параметра  $S_A$  по першій координаційній сфері цього вузла.

Величина  $\frac{S_A(i, j, k)}{Z}$  ( $Z$  – кількість найближчих вузлів, в нашому

випадку  $Z = 12$ ) має сенс імовірності того, що у сусідньому (до даного вузла) випадково вибраному вузлі знаходиться атом сорту А. Візьмемо суму цих імовірностей по всіх вузлах першої координаційної сфери і поділимо на  $Z$ . Отриманий параметр, як ми сподіваємось, дає значення, яке можна наближено вважати середньою концентрацією в кластері. Таким чином вводимо величину  $s(i, j, k)$ :

$$s(i, j, k) = \frac{\sum_{q=1}^{12} S_A(i_s(q), j_s(q), k_s(q))}{Z^2} \quad (6.1.12)$$

де  $i, j, k$  – координати вузла, для якого виконується перевірка критерію зародкоутворення;  $i_s, j_s, k_s$  – координати сусіднього вузла для вузла  $(i, j, k)$  в межах першої координаційної сфери;  $q$  – номер сусіда;  $S_A(i_s, j_s, k_s)$  – кількість атомів сорту А, що оточують вузол  $(i_s, j_s, k_s)$  в межах першої координаційної сфери.

Ми фіксуємо появу життєздатного зародка навколо вузла  $(i, j, k)$ , «інкубаційним часом» будемо називати кількість Монте-Карло кроків, після якої для цього вузла виконується умова  $s(i, j, k) > w$ . В даному комп’ютерному експерименті ми вибрали  $w = 0.95(1 - C_{bin})$ ,  $C_{bin}$  – рівноважна концентрація за МК-моделлю.

Ми перевірили, що при значеннях  $w$  більших за  $0.95(1 - C_{bin})$ , різниця в нахилах залежностей  $\ln(\tau) \approx \alpha \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta$  зникала, див.

Рис. 6.1.7.

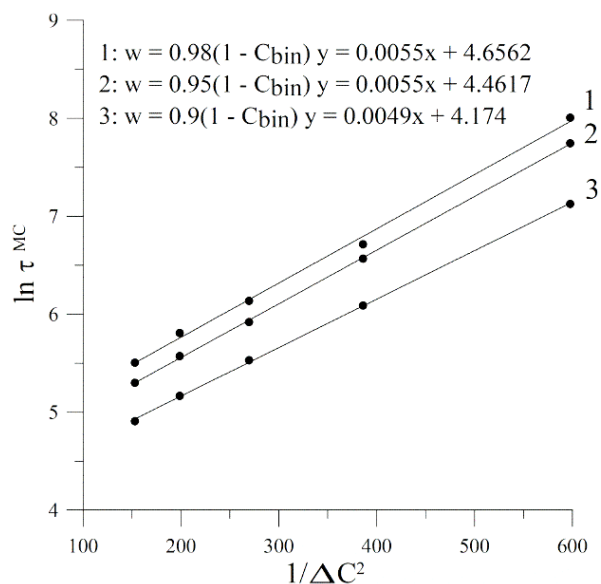


Рис. 6.1.7. Залежності логарифму інкубаційного часу від оберненого квадрату пересичення за приведеної температури  $\frac{kT}{6E_{mix}} = 0.56$  при різних значення параметра  $w$ .

### 6.1.2.3. Результати комп'ютерного експерименту

Модельна система в комп'ютерному експерименті характеризувалася двома параметрами – температурою та концентрацією материнської фази. Інкубаційний час отримувався як усереднення часу до появи першого життєздатного зародку по ансамблю з 1000 випробувань над системою за одних тих самих параметрів. Результати комп'ютерного експерименту подані на Рис. 6.1.8-6.1.10. Відмітимо, що отримані залежності корелюють із результатами класичної нуклеаційної теорії. Згідно CNT, інкубаційний час повинен бути обернено пропорційний потоку зародків у просторі розмірів і відповідно обернено пропорційний експоненті висоти нуклеаційного бар'єру, поділеного на  $kT$ . Як ми згадали раніше, CNT передбачає, що логарифм інкубаційного часу повинен бути лінійною функцією від оберненого квадрату пересичення. Схоже до пункту 6.1.1 ми спробували апроксимувати логарифм інкубаційного часу лінійною функцією оберненого квадрату пересичення з двома можливими варіантами параметра пересичення. Залежність, зображена на Рис. 6.1.8., може бути апроксимована як

$$\ln \tau^{MC} \approx \alpha^{*MC} \left( kT / 6E_{mix} \right) \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta^{*MC} \quad (6.1.13)$$

де  $\alpha^{*MC}$  – коефіцієнт пропорційності між  $\ln(\tau)$  та  $\frac{1}{(\Delta C)^2}$ ,  $\beta$  – константа. Значення  $\beta$ , в теорії, повинно бути спільним для всіх залежностей, отриманих для систем з фіксованим розміром. Насправді, ми маємо деяке відхилення від константи, однак, ці відхилення є малими.

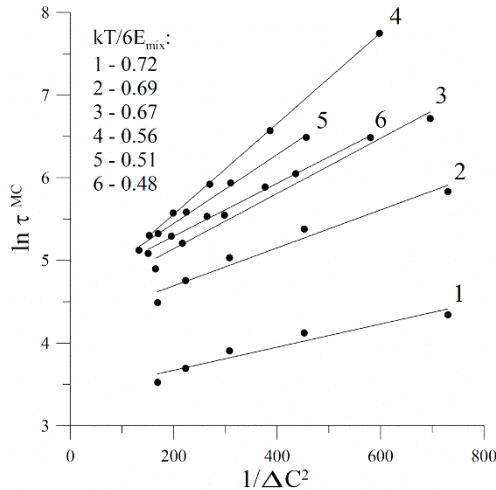


Рис. 6.1.8. Залежності  $\ln(\tau)$  від  $1/(\Delta C)^2$  при різних значеннях приведеної температури є апроксимовані лінійними функціями

$$\ln \tau^{MC} \approx \alpha^{*MC} \left( kT / 6E_{mix} \right) \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta^{*MC}. \text{ Час виміряний в Монте-Карло кроках.}$$

Паралельно, ми можемо апроксимувати логарифм інкубаційного часу лінійною залежністю від альтернативного параметра пересичення  $S = \ln(C / C_{eq})$ .

$$\ln \tau^{MC} \approx \alpha^{**MC} \left( kT / 6E_{mix} \right) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**MC} \quad (6.1.14)$$

Результати апроксимації показані на Рис. 6.1.9. Ці результати є схожими до тих, які отримані в [12], але представляють більше значень пересичень та температури. Більше того, точність лінійної апроксимації (6.1.8) є набагато кращою ніж (6.1.7) – див. Таблицю 6.2. Для нижчих температур лінійна апроксимація є кращою.

Таблиця 6.2.

Коефіцієнт детермінації  $R^2$  (МК) для лінійних апроксимацій (6.1.13) та (6.1.14) при різних температурах.

$kT / 6E_{mix}$	$1/(\Delta C)^2$	$1/S^2$
0.72	0.9245	0.9318
0.69	0.9607	0.9674
0.67	0.979	0.9847
0.64	0.9914	0.9953
0.62	0.9982	0.9997

Залежності нахилів  $\alpha^{*MC}$ ,  $\alpha^{**MC}$  в співвідношеннях (6.1.13), (6.1.14) від приведеної температури є показаними на Рис. 6.1.10. Відмітимо, що Рис. 6.1.10б для  $\alpha^{**MC}(T)$  корелює з Рис. 6.1.5 для  $\alpha^{**CNT}(T)$ , але Рис. 6.1.10 а для  $\alpha^{*MC}(T)$  суперечить залежності  $\alpha^{*CNT}(T)$  на Рис. 6.1.3. Таким чином, параметр  $S$  виявляється більш адекватною мірою пересичення.

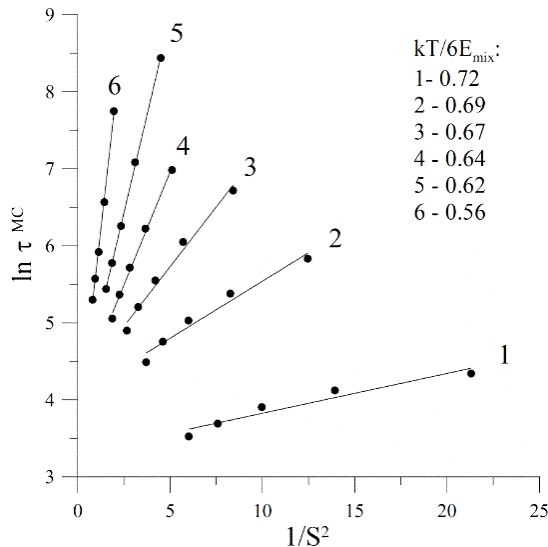


Рис. 6.1.9. Залежності  $\ln(\tau)$  від  $1/S^2$  при різних значеннях приведеної температури, апроксимовані лінійними функціями

$$\ln \tau^{MC} \approx \alpha^{**MC} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**MC}. \text{ Час виміряний в Монте-Карло кроках.}$$

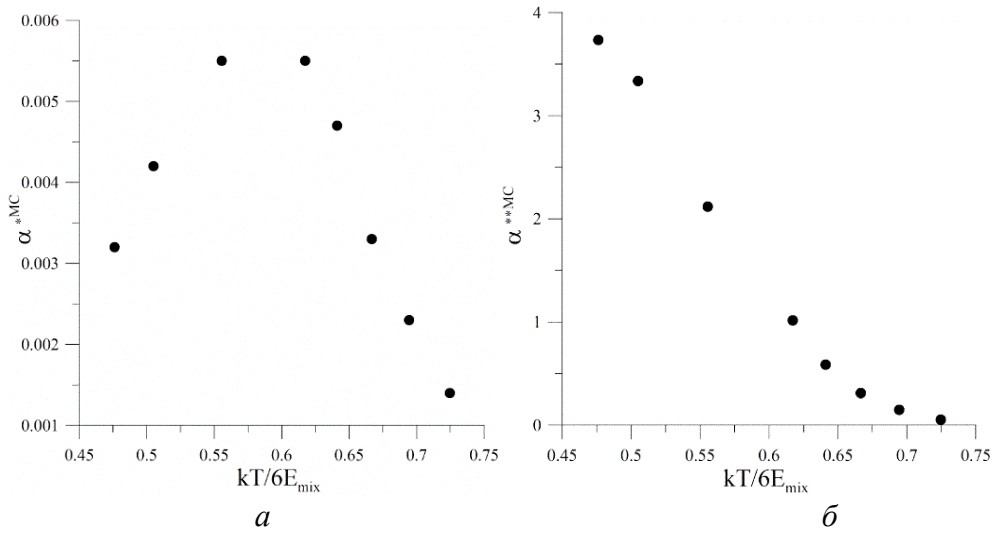


Рис. 6.1.10. Залежності кутів нахилів  $\alpha^{*MC}$  (а),  $\alpha^{**MC}$  (б) в співвідношеннях (6.1.13) та (6.1.14) від приведеної температури  $kT/6E_{mix}$ .

### 6.1.3. Моделювання зародкоутворення SKMF методом<sup>1</sup>

Основні положення та рівняння стохастичного кінетичного методу середнього поля (SKMF) детально описані в розділі 7.

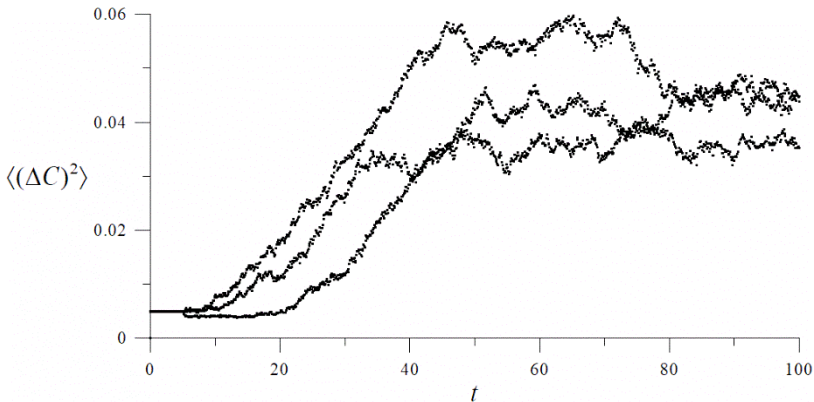


Рис. 6.1.11. Часова залежність дисперсії при  $\frac{kT}{6E_{mix}} = 0.42$ ,  $C_0 = 0.10$ ,  
 $A_n = 0.5$ .

<sup>1</sup> Результати SKMF отримані Сторожук Н. В. та опубліковані у спільній статті [20].

Інкубаційний час може бути оцінений через точки перегину на залежностях дисперсії концентрації від часу – див. Рис. 6.1.11. Такий критерій інкубаційного часу є традиційним підходом, починаючи з визначення інкубаційного часу пригнічених фаз в реакційній дифузії [21]. В кінетиці Колмогорова-Аврамі для зародкоутворення і росту [22], момент часу, що відповідає точці перегину, є обернено пропорційним до частоти нуклеації і тому прямо пропорційний до інкубаційного часу. Практично, ми фіксуємо інкубаційний час розпаду, коли середня концентрація в будь якому кластері з 13 вузлів (центральний вузол і 12 найближчих сусідів) перевищує 0.6.

### 6.1.3.1. Залежність інкубаційного часу від амплітуди шуму

Було перевірено, що логарифм середнього часу очікування може бути апроксимований (далеко неідеально) лінійною функцією від оберненого квадрату амплітуди шуму  $1/A^2$ :

$$\ln \tau^{SKMF} = a \frac{1}{A^2} + b \quad (6.1.18)$$

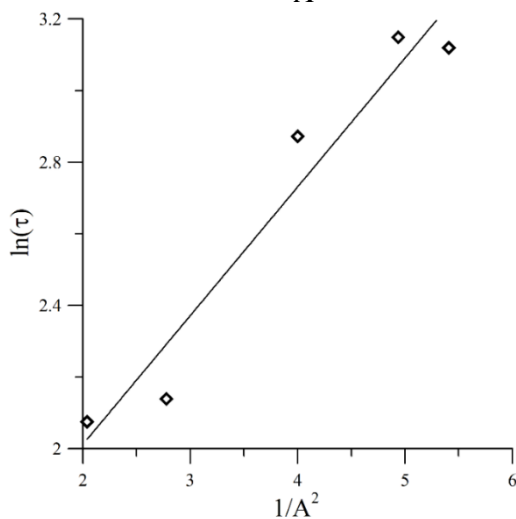


Рис. 6.1.12. Лінійна апроксимація  $\ln(t_{\text{waiting}}) \equiv \ln \tau$  від  $\frac{1}{A^2}$ .

### 6.1.3.2. Залежність інкубаційного часу від пересичення твердого розчину при різних температурах

Залежності  $\ln(\tau)$  від  $1/(\Delta C)^2$  при різних значеннях температури можуть бути апроксимовані лінійними функціями

$$\ln(\tau^{SKMF}) \approx \alpha^{*SKMF} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta^{*SKMF}. \quad (6.1.19)$$

І, альтернативно, залежності від  $\frac{1}{S^2}$  можуть бути апроксимовані лінійними функціями

$$\ln(\tau^{SKMF}) \approx \alpha^{**SKMF} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**SKMF}. \quad (6.1.20)$$

Таблиця 6.3.

Коефіцієнт детермінації  $R^2$  (SKMF) для лінійної апроксимації (6.1.19) та (6.1.20) при різних температурах.

$kT / 6E_{mix}$	$1 / (\Delta C)^2$	$1 / S^2$
0.72	0,999292	0,999356
0.69	0,9856	0,98184
0.67	0,996397	0,99412
0.64	0,993599	0,99138
0.62	0,994849	0,99311

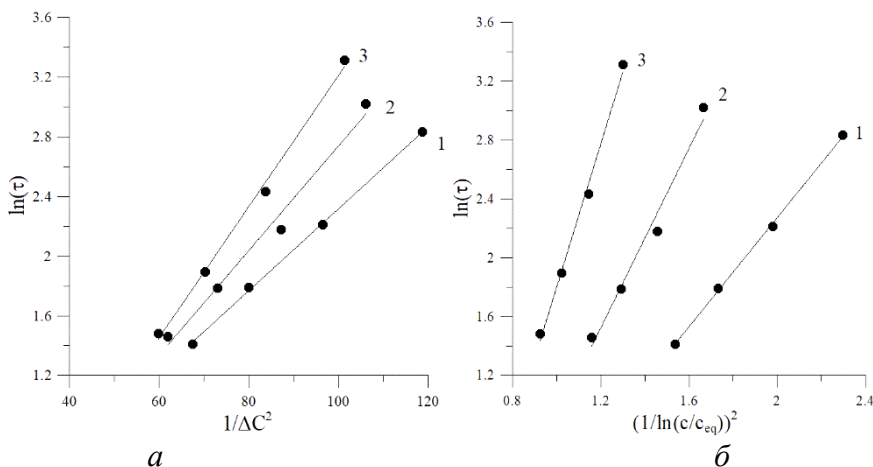


Рис. 6.1.13. Типові залежності логарифму середнього інкубаційного часу від: (а) –  $1/(\Delta C)^2$ ; (б) –  $1/S^2$  при фіксованій амплітуді шуму

$A = 0.6$  та (1)  $\frac{kT}{6E_{mix}} = 0.725$ ; (2)  $\frac{kT}{6E_{mix}} = 0.694$ , (3)  $\frac{kT}{6E_{mix}} = 0.667$ .



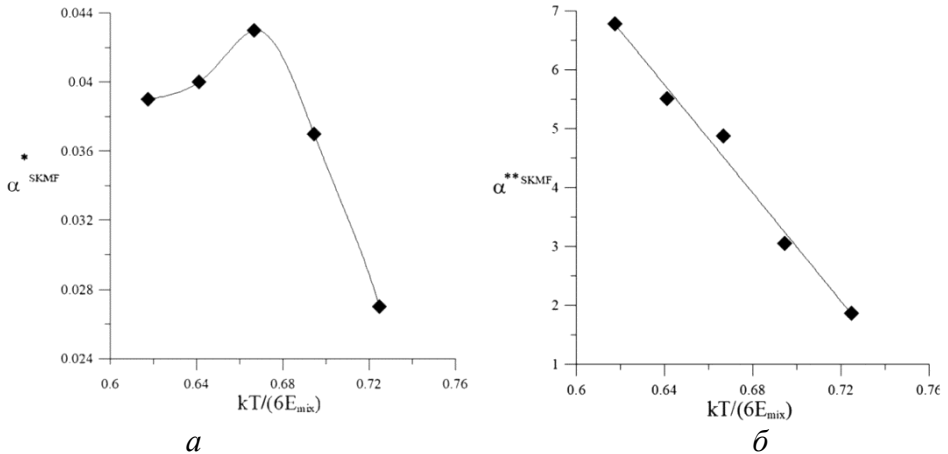


Рис. 6.1.14. Порівняння нахилів  $\alpha^{*SKMF}$  (а),  $\alpha^{**SKMF}$  (б) на Рис. 6.1.13 при різних значеннях приведеної температури.

#### 6.1.4. Порівняння Монте-Карло з екстрапольованим SKMF

Проста лінійна залежність інкубаційного часу від оберненого квадрату амплітуди шуму дозволяє нам перевірити можливість екстрапольовання результатів для інкубаційного часу до певної величини амплітуди шуму, яка відповідає одному запуску Монте-Карло і яка не може бути модельована безпосередньо методом SKMF внаслідок розбіжності чисельної схеми при збільшенні амплітуди. Як показано в [13] для ідеального розчину і в [15] для регулярного твердого розчину, скінченна амплітуда шуму відповідає усередненню по скінченній кількості Монте-Карло запусків (чи, еквівалентно, по скінченній кількості  $M$  копій канонічних ансамблів). А саме,

$$M = \frac{1}{\bar{C}(1-\bar{C})A^2} \quad (6.1.21)$$

Монте-Карло моделювання зародкоутворення відповідає випадку коли  $M=1$ , який означає, що SKMF повинен бути близьким до Монте-Карло, якщо екстрапольувати результати, отримані при деяких амплітудах шуму  $A$ , до екстрапольованих значень:

$$A_{extrapolated}^2 = \frac{1}{\bar{C}(1-\bar{C})} \quad (6.1.22)$$

Базуючись на лінійній залежності (6.1.18)  $\ln(\tau)$  від оберненого квадрату амплітуди шуму, можна запропонувати наступну наближену відповідність:

$$\frac{A^2}{A_{extrapolated}^2} \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \frac{1}{\Delta C^2} \right)} \Bigg|_A = A^2 \bar{C} (1 - \bar{C}) \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \frac{1}{\Delta C^2} \right)} \Bigg|_A \approx \quad (6.1.23)$$

$$\approx \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \frac{1}{\Delta C^2} \right)} \Bigg|_{MC} \quad \text{and / or} \quad \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \frac{1}{\Delta C^2} \right)} \Bigg|_{CNT}$$

$$A^2 \bar{C} (1 - \bar{C}) \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta (\ln(C / C_{eq}))^2} \Bigg|_A \approx \quad (6.1.24)$$

$$\approx \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta (\ln(C / C_{eq}))^2} \Bigg|_{MC} \quad \text{and / or} \quad \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta (\ln(C / C_{eq}))^2} \Bigg|_{CNT}$$

Таблиця 6.4.  
Порівняння кутів нахилів, які були отримані підходами CNT, Монте-Карло та SKMF, екстрапольовані від  $A = 0.6$  до

$$A_{extrapolated} = 1 / \sqrt{\bar{C}(1 - \bar{C})}.$$

$\frac{kT}{6E_{mix}}$	$\alpha^{*SKMF} \times$ $\times A^2 \bar{C} (1 - \bar{C})$	$\alpha^{*MC}$	$\alpha^{*CNT}$ Для великих $\Delta C$	$\alpha^{**SKMF} \times$ $\times A^2 \bar{C} (1 - \bar{C})$	$\alpha^{**MC}$	$\alpha^{**CNT}$ Для великих S
0.725	0.00158	0.0014	0.0016	0.11	0.05	0.14
0.694	0.00209	0.0023	0.0013	0.17	0.15	0.16
0.667	0.00233	0.0033	0.0011	0.27	0.31	0.18
0.641	0.00208	0.0047	0.0009	0.29	0.59	0.20
0.617	0.00193	0.0055	0.0007	0.34	1.01	0.22

Можна побачити з Таблиці 6.4, що нахили, отримані шляхом екстраполявання SKMF, розташовані майже завжди між значеннями, отриманими в рамках класичної теорії нуклеації CNT, та значеннями, отриманими методом Монте-Карло. В єдиному випадку (для  $\alpha^{**}$  при

$kT/6E_{mix} = 0.694$  ), коли екстрапольовані SKMF значення трохи перевищують інтервал (МК-СНТ), вони є практично однаковими  $0.17 \approx 0.16 \approx 0.15$ .

## **6.2. Зародкоутворення в полі градієнта концентрації: Монте-Карло моделювання**

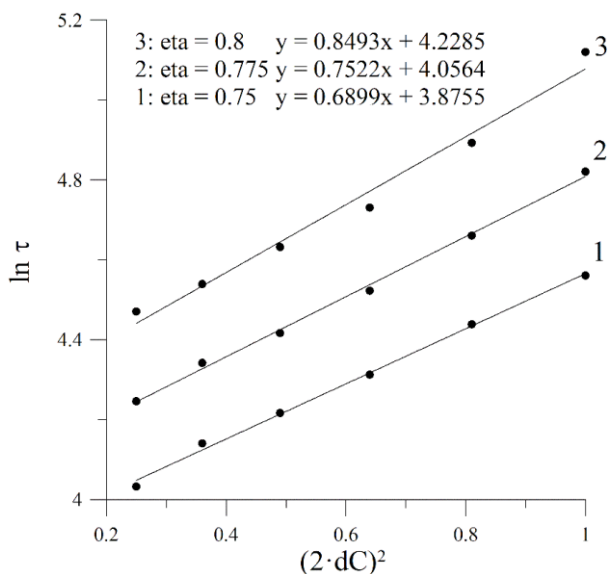
Теоретичні передбачення, що стосуються термодинамічного пригнічення нуклеації в полі різкого градієнта концентрації коротко описані в розділі 2 і детально в нашій попередній монографії [3].

Ми провели моделювання зародкоутворення в полі різкого градієнта концентрації. Ми зробили це для двох випадків – нуклеація впорядкованої фази АВ для ГЦК-решітки (структура L1<sub>0</sub>) та нуклеація впорядкованої фази АВ для ОЦК-решітки (бета-латунь, структура В2) в нанометричній вузькій дифузійній парі з фіксованими концентраціями на границях. Для того, щоб зробити проміжні фази більш визначеними, ми використовували модель із врахуванням взаємодії в двох координаційних сферах, з від'ємним значенням енергії змішування для сусідів у першій координаційній сфері ( $E_{mix}^I / kT = -0.280$ ) та додатнім – для сусідів у другій координаційній сфері ( $E_{mix}^{II} / kT = 0.67$ ).

### **6.2.1. Формування впорядкованої фази L1<sub>0</sub> в полі різкого градієнта концентрації**

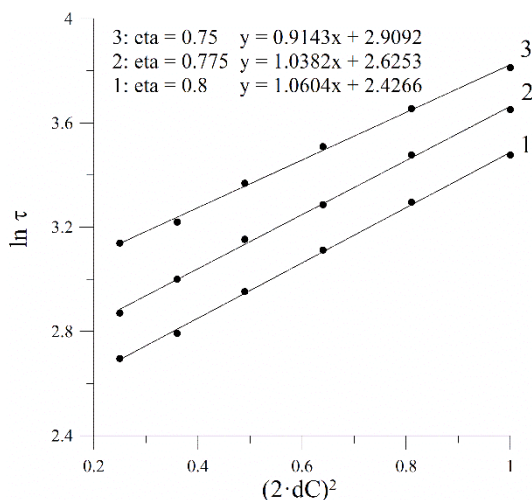
Ми згенерували дифузійні пари нанометричної товщини і тримали концентрації на лівій та правій границях константами. Наші пари були: 0-1, 0.05-0.95, 0.1-0.9, 0.15-0.85, 0.2-0.8, 0.25-0.75. Ми рахували суму абсолютних значень локального параметра порядку для контактної центральної площини, поділену на кількість атомів в цій площині, та фіксували формування проміжної фази, коли ця сума перевищувала певне критичне значення.

На Рис. 6.2.1 зображено залежність логарифму часу очікування (інкубаційного часу) від квадрату різниці концентрацій на лівій та правій границях. Результати представлені для трьох випадків критичного значення (0.75, 0.775 та 0.8). Ці залежності добре апроксимуються лінійними функціями, які добре корелюють з квадратом градієнта в (2.7.2) для нуклеаційного бар'єру.



*Рис. 6.2.1. Логарифм часу формування проміжної фази  $L1_0$  лінійно залежить від квадрату різниці концентрацій на границях в нанометричній дифузійній парі. Лінійна апроксимація була зроблена для трьох різних критичних значень в контактній центральній площині 0.75, 0.775 та 0.8.*

### 6.2.2. Формування фази B2 в полі різкого градієнта концентрації



*Рис. 6.2.2. Логарифм часу формування проміжної фази B2 лінійно залежить від квадрату різниці концентрацій на границях пари нанометричної дифузії. Лінійна апроксимація була зроблена для трьох різних критичних значень в контактній центральній площині 0.75, 0.775 та 0.8.*

Ми повторили ті самі комп'ютерні експерименти для нанометричної пари з ОЦК-решіткою формуючи проміжну фазу В2 (бета-латунь). Результати є подібними і показані на Рис. 6.2.2.

Таким чином, прямі комп'ютерні експерименти фазоутворення в контактній зоні відповідають теоретичними припущеннями гальмування нуклеації під впливом різкого градієнта концентрації.

### **6.3. Альтернативні алгоритми моделювання одночасного впорядкування та росту проміжних фаз під час реакційної дифузії**

Утворення та ріст впорядкованих проміжних фаз (сполук) ІМС є типовим явищем при пайці, зварюванні та інших способах з'єднання твердотільними реакціями. Ці процеси, як правило, контролюються дифузією і потребують атомної міграції в кристалічній решітці. Довгострокові властивості інтерметалічного реакційного зростання (як параболічний закон, закон Арреніуса) відомі вже багато років. З іншого боку, ранні стадії реакційної дифузії все ще представляють велику проблему як для експериментальних, так і для теоретичних дослідників. Цей виклик включає передбачення інкубаційного часу (нуклеаційна проблема), критерії росту та пригнічення (проблема конкуренції), роль структури зерна та міграцію границями зерна (проблема дефекту) [3]. Щоб вирішити цю проблему, нам потрібна техніка моделювання, яка дозволяє одночасно спостерігати міграцію атомних масштабів, впорядкування, формування та зростання впорядкованих фаз з чіткими інтерфейсами. Стандартний кінетичний підхід Монте-Карло дуже добре працює для моделювання дифузії мічених атомів та хімічної дифузії у твердих розчинах та впорядкованих сплавах, а також для моделювання впорядкування у вхідних однорідних сплавах [23-25], але він стикається з проблемами при застосуванні до утворення та росту проміжних впорядкованих фаз в дифузійних парах з чіткими межами (інтерфейсами) між ними. Наприклад, якщо спробувати моделювати утворення та ріст сполуки В2 при контакті двох матеріалів з ОЦК решітками, або сполуки L1<sub>0</sub> при контакті двох матеріалів з ГЦК решітками, то отримаємо концентраційні профілі (Рис. 6.3.1а,б.), які дуже далекі від типових експериментальних поетапних концентраційних профілів бінарних дифузійних пар із зростаючими упорядкованими проміжними фазами. Подібна складність зустрічається також і при застосуванні самоузгодженого нелінійного кінетичного методу середнього поля (метод КМФ) у варіанті, запропонованому Джорджем Мартеном [27], розробленому Ерделі та іншими [28] і згодом узагальненому на 3D-системи [26] і на випадок включення шуму [19].

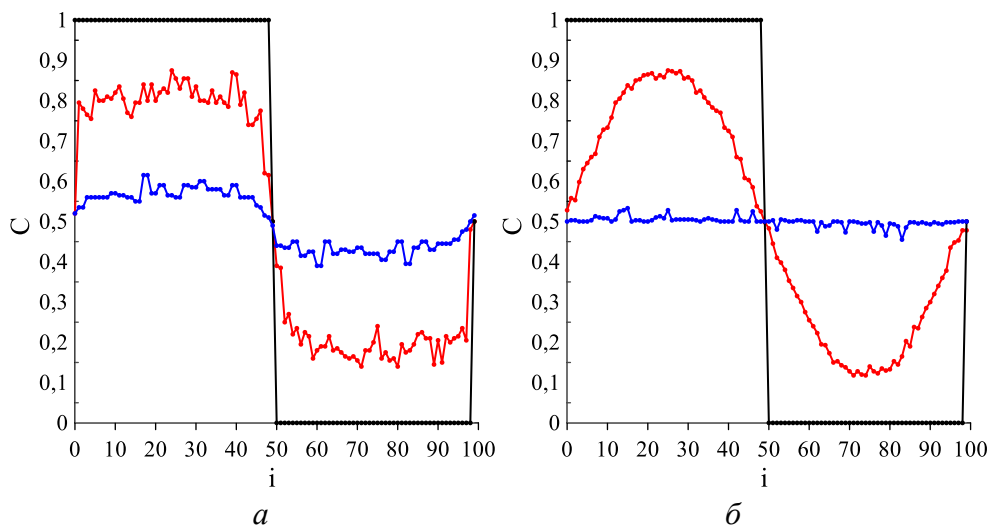


Рис. 6.3.1. Еволюція типового концентраційного профілю (усереднена в  $YZ$  атомній площині) в дифузійній парі (а) двох матеріалів з ОЦК решітками з формуванням впорядкованої фази  $B_2$ , (б) двох матеріалів з ГЦК решітками з формуванням впорядкованих фаз  $A_3B$  та  $AB_3$  (структура  $L1_2$ ) та  $AB$  (структура  $L1_0$ ). Графіки отримані Монте-Карло методом із постійною енергією взаємодії між атомами тільки в першій координаційній сфері.

Експериментальні криві показують типове концентраційне плато в районі стехіометричної концентрації та дві концентраційні сходинки між цим плато та крайніми сплавами – розчином  $A$  у  $B$  та  $B$  у  $A$  [29]. На відміну від цієї картини, стандартні кінетичні методи Монте-Карло призводять до неперервних концентраційних профілів без сходинки і плато. (Деякі сходинки на кривій залежності порядку від координати у фазі  $L1_0$  (Рис. 6.3.2б) спричинені утворенням антифазних  $L1_0$ -доменів.)

У парі двох матеріалів з ГЦК решітками стандартний кінетичний метод Монте-Карло може продемонструвати три проміжні впорядковані фази  $A_3B$  (структура  $L1_2$ ),  $AB$  (структура  $L1_0$ ),  $AB_3$  (структура  $L1_2$ ), але ці структури розділені настільки малими інтервалами концентрацій, що іноді виникає проблема розрізнити фази та знайти інтерфейси між ними. (див., наприклад, Рис. 4 у [30].)

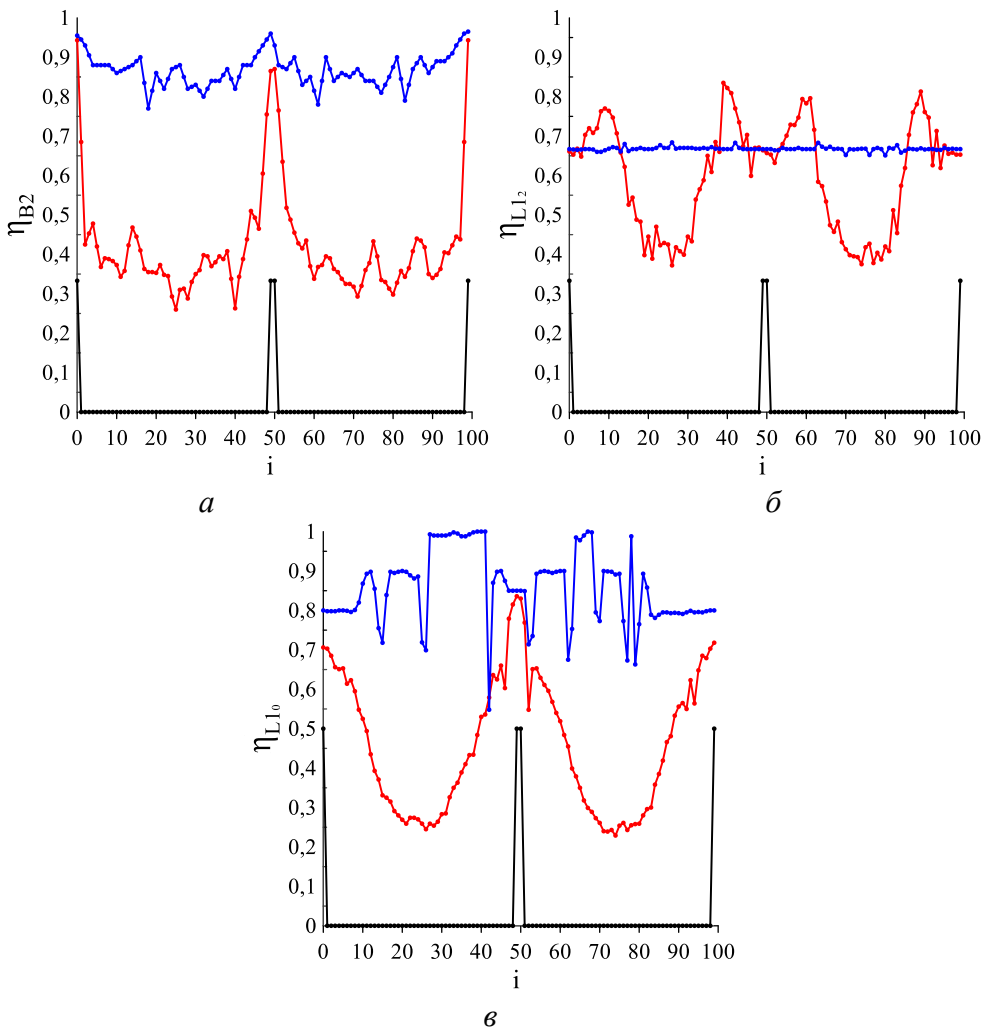


Рис. 6.3.2. Еволюція типового профілю локального порядку (усереднена в  $YZ$  атомній площині) в дифузійній парі: (а) двох матеріалів з ОЦК решітками з формуванням впорядкованої фази  $B_2$ ; двох матеріалів з ГЦК решітками з формуванням впорядкованих фаз (б)  $A_3B$  та  $AB_3$  (структура  $L1_2$ ) та (в)  $AB$  (структура  $L1_0$ ). Графіки отримані Монте-Карло методом враховуючи постійну взаємодію між атомами тільки в першій координаційній сфері.

До цього часу, наскільки нам відомо, єдиним способом наблизити МК-профілі до реалістичного вигляду було врахування взаємодії у другій координаційній сфері [19, 29, 31, 32]. Цей підхід ефективний, але він потребує введення додаткових параметрів для другої сфери (щоб забезпечити справді чіткі впорядковані фази, потрібна від'ємна енергія змішування для першої сфери та додатна енергія змішування для другої

сфери). У цьому параграфі ми перевіряємо цей відомий підхід і одночасно пропонуємо ще один, альтернативний метод, який також забезпечує чіткі впорядковані фази, відділені від сусідів різкими стрибками концентрацій. А саме, ми пропонуємо використовувати взаємодії лише з найближчими сусідами у першій координаційній сфері, але з енергіями, що залежать від усередненої концентрації в локальному оточенні двох взаємодіючих атомів. (Щось подібне, але в іншій формі, було запропоновано в [32]). Ми перевіряємо даний метод для найпростіших випадків: ріст однієї проміжної сполуки (ІМС) між кінцевими розчинами та ріст двох конкуруючих ІМС.

Ідея використання залежності енергії взаємодії від локального оточення оточення має деяку аналогію з фазами Юм-Розері, які існують за певного співвідношення числа вільних електронів на атом у сплаві. Ідея енергій взаємодії, що залежать від концентрації, нещодавно була використана в [33]. Більше того, вплив локального оточення на енергію взаємодії та взаємодії у другій координаційній сфері закономірно виникає, коли в дифузійному моделюванні використовується багаточастинковий потенціал [34]. У цьому параграфі ми формулюємо новий метод атомістичного моделювання реакційної дифузії з міжатомними взаємодіями, які залежать від локальної концентрації в кластері, що складається з обох взаємодіючих атомів та їх сусідів в першій координаційній сфері. Ми реалізували цей метод на основі Монте-Карло методу та застосували його до ГЦК та ОЦК решіток, використовуючи дві альтернативи – алгоритм Метрополіса для механізму прямих атомних обмінів та алгоритм RTA для вакансійного механізму дифузії. Слід зазначити, що у випадку вакансійного механізму, ми можемо зіштовхнутися з добре відомою проблемою ефекту Кіркендалла, яка досі залишається проблемою для моделювання Монте-Карло на жорстких решітках (крім нещодавніх спроб Sowa та Kozubski [35], які є цікавими, але, поки що недостатньо обговореними дифузійною спільнотою). Ми провели комп'ютерні експерименти для росту однієї фази B2 у системі з ОЦК решіткою та одночасного росту двох фаз (L10 та L12) у системі з ГЦК решіткою.

### 6.3.1. Концепція “Локального дальнього параметра порядку” (LLRO)

В гомогенному бінарному сплаві, загальний параметр дальнього порядку (LRO) можна визначити як:

$$\eta = \frac{p_A^I - C_A}{1 - v^I} \quad (6.3.1)$$



де  $p_A^I = \frac{N_A^I}{N^I}$  – апіорна ймовірність знаходження атомів сорту А у довільно вибраному вузлі підрешітки I;  $N^I, N_A^I$  – загальна кількість вузлів підрешітки I у впорядкованому домені та кількість атомів сорту А на педрешітці I,  $C_A = \frac{N_A^I + N_A^{II}}{N^I + N^{II}}$  – локальна атомна частка атомів сорту А, усереднена по обох підрешітках (ми звикли називати її як локальною концентрацією);  $\nu^I = \frac{N^I}{N^I + N^{II}}$  – частка вузлів підрешітки I.

У цьому параграфі ми розглядаємо впорядкування в різко неоднорідній контактній зоні з досить різким градієнтом концентрації. У цьому випадку поняття глобального порядку, а також глобальної концентрації не мають сенсу. Замість параметра порядку для всього впорядкованого домену ми вводимо локальні параметри концентрації та порядку, введені для кожного вузла “i” (насправді “i” позначає три координати вузла) в межах деякого мінімального кластеру сусідніх вузлів “in” навколо цього фіксованого вузла “i”. Нове поняття це  $C_A(i)$ . У моделюванні Монте-Карло ця величина може набувати двох значень: 1, якщо вузол “i” зайнятий атомом сорту А, та 0, якщо він зайнятий атомом сорту В. У моделях середнього поля [27]  $C_A(i)$  представляє ймовірність того, що вузол “i” буде зайнятий сортом А. Більш детальне обговорення можна знайти в [36].

### 6.3.1.1. Фаза В2 з ОЦК решіткою

У випадку негомогенної В2-фази з ОЦК решіткою (де кожен вузол має 8 найближчих сусідів, а елементарна комірка містить 2 вузли) локальну концентрацію (усереднену по комірці, що містить “центральний” атом і частково його найближчих сусідів, які “є спільними” з іншими комірками) можна визначити як

$$\bar{C}_A^{B2}(i) = \frac{C_A(i) + \frac{1}{8} \sum_{in=1}^8 C_A(in)}{2} \quad (6.3.2)$$

Локальна апіорна ймовірність залежить від підрешітки, до якої вузол “i” належить:

Якщо “i” належить до підрешітки А, то

$$p_A(i) = C_A(i),$$

$$\eta(i) = \frac{C_A(i) - \frac{C_A(i) + \frac{1}{8} \sum_{in=1}^8 C_A(in)}{2}}{1-1/2} = C_A(i) - \frac{1}{8} \sum_{in=1}^8 C_A(in)$$

Якщо ж вузол “i” належить до підрешітки В, то

$$p_A(i) = \frac{1}{8} \sum_{in=1}^8 C_A(in)$$

$$\eta(i) = \frac{\frac{1}{8} \sum_{in=1}^8 C_A(in) - \frac{C_A(i) + \frac{1}{8} \sum_{in=1}^8 C_A(in)}{2}}{1-1/2} = - \left( C_A(i) - \frac{1}{8} \sum_{in=1}^8 C_A(in) \right)$$

Таким чином, в загальному випадку LLRO для негомогенної структури В2 є:

$$\eta^{B2}(i) = abs \left( C_A(i) - \frac{1}{8} \sum_{in=1}^8 C_A(in) \right). \quad (6.3.3)$$

### 6.3.1.2. Фаза L10 з ГЦК решіткою

У випадку L10 фази з ГЦК решіткою (з 12 найближчими сусідами та елементарною коміркою, що містить 4 вузли) локальна концентрація:

$$\bar{C}_A^{L10}(i) = \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C_A(in)}{4} \quad (6.3.4)$$

Локальна апріорна ймовірність залежить від вибору орієнтації підрешітки – в XY-площині, чи YZ, чи ZX:

$$p_A^{XY}(i) = \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^4 C_A(in/XY - plane)}{2}$$

$$p_A^{YZ}(i) = \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^4 C_A(in/YZ - plane)}{2}$$

$$p_A^{ZX}(i) = \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^4 C_A(in/ZX - plane)}{2}$$

$$\begin{aligned}
\eta^{XY}(i) &= \frac{\left( \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^4 C_A(in/XY - plane)}{2} - \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C_A(in)}{4} \right)}{\left( 1 - \frac{1}{2} \right)} = \\
&= \frac{C_A(i)}{2} + \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/XY - plane)}{4} - \frac{\sum_{in=1}^{12} C_A(in)}{8} = \\
&= \frac{C_A(i)}{2} - \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/YZ - plane)}{8} - \\
&\quad - \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/ZX - plane)}{8} + \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/XY - plane)}{8}, \\
\eta^{YZ}(i) &= \frac{C_A(i)}{2} - \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/ZX - plane)}{8} - \\
&\quad - \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/XY - plane)}{8} + \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/YZ - plane)}{8}, \\
\eta^{ZX}(i) &= \frac{C_A(i)}{2} - \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/XY - plane)}{8} - \\
&\quad - \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/YZ - plane)}{8} + \frac{\sum_{in=1}^4 C_A(in/ZX - plane)}{8}.
\end{aligned}$$

В загальному, беручи до уваги можливості вибору антифазних доменів

$$\eta^{L10}(i) = \max \left\{ \text{abs}(\eta^{XY}(i)), \text{abs}(\eta^{YZ}(i)), \text{abs}(\eta^{ZX}(i)) \right\} \quad (6.3.5)$$

### 6.3.1.3. Фаза L12 з ГЦК решіткою

Структура L12 відповідає приблизно фазі A3B з ГЦК решіткою, що містить підрешітку більшості I, яка складається з центрів граней (6/2=3 на елементарну комірку з 4-ьох вузлів) та підрешітку меншості II,

що складається з вершин ( $8/8 = 1$  на елементарну комірку). Локальна концентрація визначається однаково для будь-якого вузла:

$$\bar{C}_A^{L12}(i) = \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C_A(in)}{4} \quad (6.3.6)$$

Що стосується локальної ймовірності, то його явний вираз залежить від вибору (один з чотирьох можливих варіантів вибору) та від орієнтації площини, що містить найближчих сусідів з підрешітки меншості.

Якщо вузол “i” підрешітки більшості I належить XY-грані елементарної комірки, то вона має 4 найближчих сусідів з підрешітки II в межах цієї площини і ще  $8=4+4$  найближчих сусідів з власної підрешітки в площинах YZ і ZX.

$$p_A^{XY}(i) = \frac{C_A + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^8 C_A(in/YZ + ZX)}{3} =$$

$$= \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C_A(in)}{3} - \frac{1}{12} \sum_{in=1}^4 C_A(in/XY) = \frac{4}{3} \bar{C}_A(i) - \frac{1}{12} \sum_{in=1}^4 C_A(in/XY),$$

$$p_A^{YZ}(i) = \frac{4}{3} \bar{C}_A(i) - \frac{1}{12} \sum_{in=1}^4 C_A(in/YZ),$$

$$p_A^{ZX}(i) = \frac{4}{3} \bar{C}_A(i) - \frac{1}{12} \sum_{in=1}^4 C_A(in/ZX).$$

Таким чином,

$$\eta_i^{XY}(i) = \frac{p_A^{XY}(i) - \bar{C}_A(i)}{1 - 3/4} = \frac{4}{3} \left( \bar{C}_A(i) - \frac{1}{4} \sum_{in=1}^4 C_A(in/XY) \right) =$$

$$= \frac{1}{3} \left( C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C_A(in) - \sum_{in=1}^4 C_A(in/XY) \right),$$

$$\eta_i^{YZ}(i) = \frac{4}{3} \left( \bar{C}_A(i) - \frac{1}{4} \sum_{in=1}^4 C_A(in/YZ) \right) =$$

$$= \frac{1}{3} \left( C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C_A(in) - \sum_{in=1}^4 C_A(in/YZ) \right),$$

$$\eta_i^{ZX}(i) = \frac{4}{3} \left( \bar{C}_A(i) - \frac{1}{4} \sum_{in=1}^4 C_A(in/ZX) \right) =$$

$$= \frac{1}{3} \left( C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C_A(in) - \sum_{in=1}^4 C_A(in/ZX) \right).$$

Якщо вузол “i” належить до решітки меншості, тоді:

$$\eta_{\Pi}(i) = \frac{C_B(i) - \frac{C_B(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C_B(in)}{4}}{1-1/4} = \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C_B(in)}{4} - C_A(i)$$

В загальному, взявши до уваги можливості вибору антифазних доменів:

$$\eta^{L12}(i) = \max \left\{ \text{abs}(\eta_i^{XY}(i)), \text{abs}(\eta_i^{YZ}(i)), \text{abs}(\eta_i^{ZX}(i)), \text{abs}(\eta_{\Pi}(i)) \right\}. \quad (6.3.7)$$

Нижче ми досліджуємо дифузію та впорядкування в дифузійних парах, орієнтованих уздовж осі X, ми усереднюємо локальні концентрації та параметри локального порядку на кожній атомній площині YZ. Типовими розмірами дифузійних пар є: 100 атомних площин перпендикулярних осі X (з періодичними граничними умовами вздовж осі X), 20 площин перпендикулярних осі Y та 20 площин перпендикулярних осі Z.

### 6.3.2. Врахування взаємодії у другій координаційній сфері

#### 6.3.2.1. Дифузійна пара з ГЦК решіткою

На відміну від КМФ (підхід середнього поля [37, 38, 12]), в якому енергії активації обчислюються як різниці між деякою загальною енергією сідлової точки та енергією конфігурації перед стрибком, в алгоритмі Метрополіса ймовірності обміну визначається лише різницею енергій конфігурації після і до обміну. Отже, в нашому алгоритмі еволюція визначається лише енергією змішування (На противагу цьому, в [27, 28, 19, 26] еволюція також залежить від так званого параметра асиметрії  $(V_{AA} - V_{BB})/kT$ ) Таким чином, ми беремо  $V_{mix}^I = -2.9 \cdot 10^{-21}$  Джс,  $V_{mix}^{II} = +6.76 \cdot 10^{-21}$  Джс і температурний інтервал від 650 К до 950 К. Зверніть увагу, що енергія змішування в межах другої координаційної сфери є додатною.

#### Фазові рівноваги

Ми почали з побудови фазової діаграми шляхом прямого МК моделювання (алгоритм Метрополіса з прямими обмінами атомів) рівноваги в дифузійних парах, А-А<sub>3</sub>В, А<sub>3</sub>В-АВ, АВ-АВ<sub>3</sub> і АВ<sub>3</sub>-В при різних температурах – результат показаний на Рис. 6.3.3 – це якісно схоже на аналогічне кінетичне моделювання середнього поля в [27], але, звичайно, відрізняється, оскільки при моделюванні МК неявно враховує ближній порядок (кореляція між імовірностями).

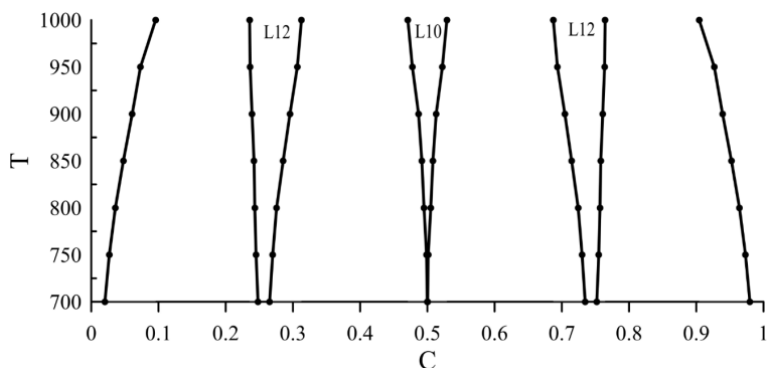


Рис. 6.3.3. Фазова діаграма ГЦК-бінарного сплаву із взаємодіями в межах двох координаційних сфер, розрахована методом дифузійної пари (Монте-Карло моделювання). Параметри:  $V_{mix}^I = -2.9 \cdot 10^{-21}$  Дж ,

$$V_{mix}^{II} = +6.76 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} .$$

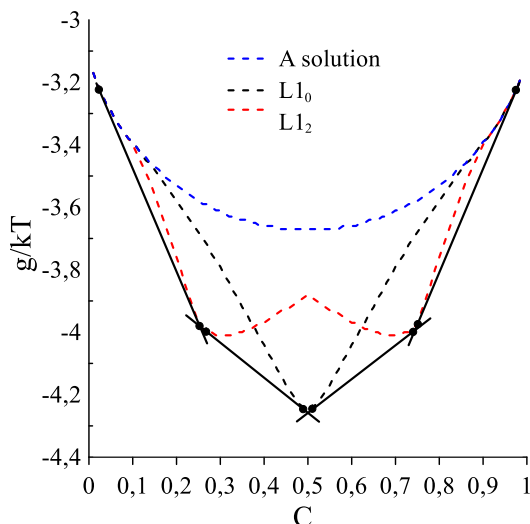


Рис. 6.3.4. Концентраційні залежності вільної енергії Гіббса на атом, для трьох проміжних фаз і для крайніх твердих розчинів при температурі  $T = 750\text{K}$ , та побудова спільних дотичних демонструє суттєві розриви концентрацій між фазами, характерні для більшості фазових діаграм. Параметри:  $V_{mix}^I = -2.9 \cdot 10^{-21}$  Дж ,

$$V_{mix}^{II} = +6.76 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} .$$

Якщо на деякий час забути про кореляції та ближній порядок, то наближення Брегга-Вільямса для такого сплаву дає типові залежності питомої (на атом) енергії Гіббса як функцію концентрації та оптимізованого порядку для кожної сполуки, зображенні на рис. 6.3.4

## Кінетика формування проміжної фази

Ми провели комп'ютерне моделювання одночасного впорядкування та формування фаз у парах А-АВ (з утворенням впорядкованої проміжної фази  $A_3B$ ),  $A_3B$ - $AB_3$  (з утворенням впорядкованої проміжної фази АВ) та А- $AB_3$  (з утворенням двох конкуруючих впорядкованих проміжних фаз  $A_3B$  і АВ). Результати для кожної дифузійної пари були отримані як середні по ансамблю з 10 запусків.

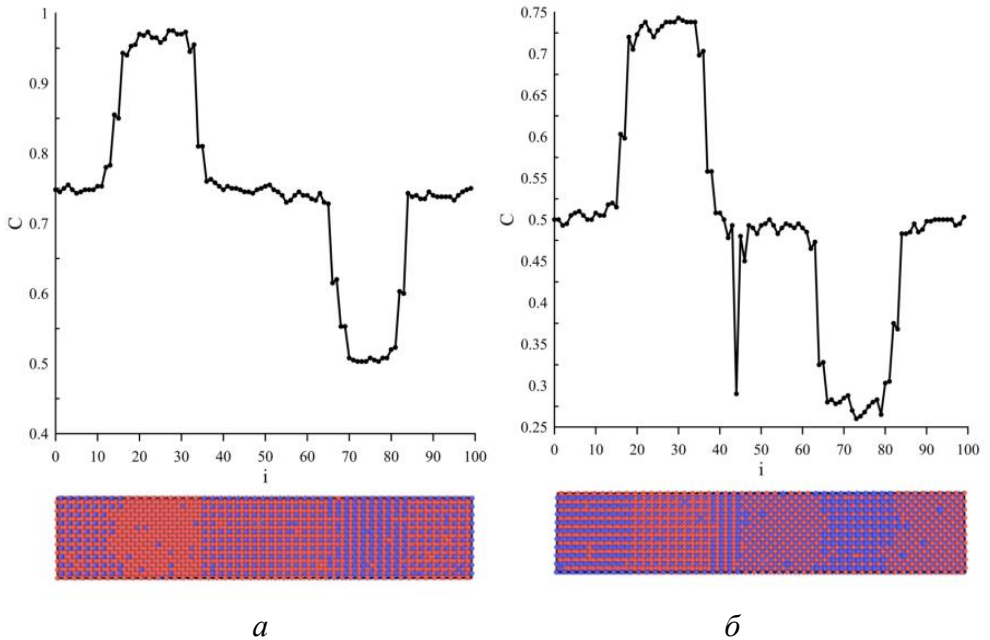


Рис. 6.3.5. Типові концентраційні профілі (усереднені по  $YZ$ -площинах) та скріншоти розподілу сортів по вузлам, отримані методом Монте-Карло під час дифузії та упорядкування в парах: (а) А-АВ; (б)  $A_3B$ - $AB_3$  з ГЦК-структурою. (Взаємодія в межах двох координативних сфер).

Параметри:  $V_{mix}^I = -2.9 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $V_{mix}^{II} = +6.76 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $T = 750$  К.

Відповідні перехідні профілі показані на Рис. 6.3.5а,б та 6.3.6. Кожне концентраційне плато відповідає фазі, різкі перепади між плато відповідають двофазним областям. «Шип» униз на Рис. 6.3.5б відповідає антифазній границі між двома антифазними доменами фази  $L1_0$ . Також показані (з використанням пакету OVITO) скріншоти вузлів, які зайняті атомами сорту А (червоний) та В (синій) у певних перерізах.

Загалом, обсяг впорядкованої фази можна знайти з ширини концентраційного плато, якщо фаза зростає шар за шаром. Якщо ні, то більш безпечним способом є підрахунок кількості вузлів з локальним

параметром порядку, що перевищує деяке порогове (критичне) значення. Ми обирали  $\eta_{cr} = 0.85$ . Отже, для перевірки дійсності параболічного закону ми побудували залежність квадрата частки вузлів із закритичним локальним параметром порядку ( $\eta > \eta_{cr}$ ) від часу (в Монте-Карло кроках). Такі залежності при різних температурах показані на Рис. 6.3.7.

Після деякого початкового не параболічного періоду всі ці залежності мають тенденцію до  $\xi^2 = kt$ , де константа зростання відповідає закону Арреніуса:

$$\ln(k) = -\frac{Q_{A3B}}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (6.3.8)$$

Подібний комп'ютерний відпал був зроблений для однофазного росту АВ (L1<sub>0</sub>) в парі А<sub>3</sub>В-АВ<sub>3</sub> та для одночасного зростання двох фаз А<sub>3</sub>В (L1<sub>2</sub>) та АВ (L1<sub>0</sub>) у парі А-АВ<sub>3</sub>.

Як і очікувалося (див. Таблицю 6.3.1), однофазне зростання без конкуренції є швидшим, ніж одночасне конкурентне зростання із сусідньою фазою. На початковому етапі ця конкуренція може навіть повністю пригнітити одну з двох фаз, як описано в [3].

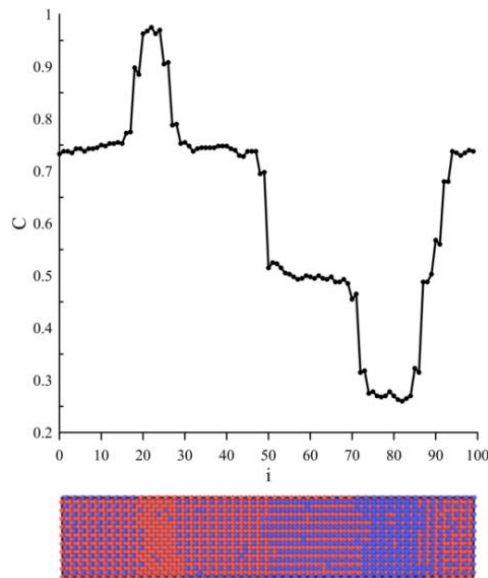


Рис. 6.3.6. Типовий концентраційний профіль (усереднений по YZ-площинах) і скріншот розподілу сортів по вузлам, отриманий методом Монте-Карло під час дифузії та упорядкування в парі А-АВ<sub>3</sub> із ГЦК структурою (Взаємодія в межах двох координаційних сфер).

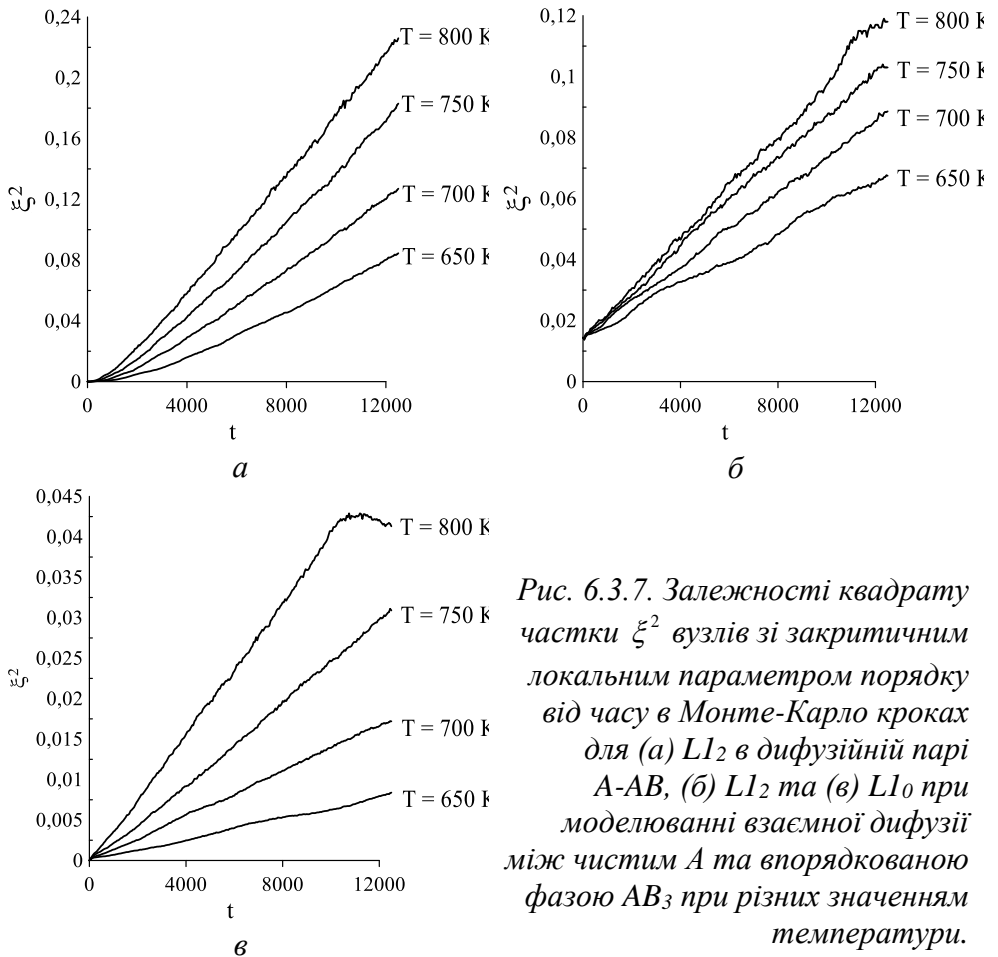
Параметри:  $V_{mix}^I = -2.9 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $V_{mix}^{II} = +6.76 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $T = 750$  К. Дві впорядковані проміжні фази А<sub>3</sub>В і АВ ростуть одночасно.



Таблиця 6.3.1

Порівняння параметрів росту для однофазного зростання в інкрементальних парах та для одночасного конкурентного зростання.

Енергії активації та константи росту при фіксованій температурі для однофазного росту в інкрементальних парах А-АВ та А <sub>3</sub> В-АВ <sub>3</sub>		Енергії активації та константи росту при фіксованій температурі для одночасного зростання обох фаз у парі А-АВ <sub>3</sub>	
$Q_{A_3B}/k_B = 3403K$		$Q_{A_3B}/k_B = 2355K$	
$Q_{AB}/k_B = 3512K$		$Q_{AB}/k_B = 6162K$	
T=750 K	$k_{A_3B} = 1.52 \cdot 10^{-5} MCS^{-1}$	$k_{A_3B} = 7.26 \cdot 10^{-6} MCS^{-1}$	
	$k_{AB} = 7.67 \cdot 10^{-6} MCS^{-1}$	$k_{AB} = 2.52 \cdot 10^{-6} MCS^{-1}$	



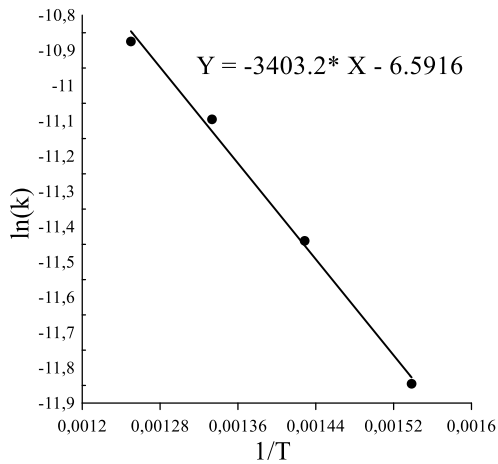


Рис. 6.3.8. Закон Арреніуса для константи параболічного росту (фаза АЗВ в дифузійній парі А-АВ).

### 6.3.2.2. Дифузійна пара з ОЦК решіткою

Тут ми використовували ті ж параметри, що і для решітки ГЦК:  $V_{mix}^I = -2.9 \cdot 10^{-21}$  Джс,  $V_{mix}^{II} = +6.76 \cdot 10^{-21}$  Джс в інтервалі температур від 650 К до 900 К.

Типовий концентраційний профіль, що демонструє ріст фази АВ в парі А-В, показаний на Рис. 6.3.9.

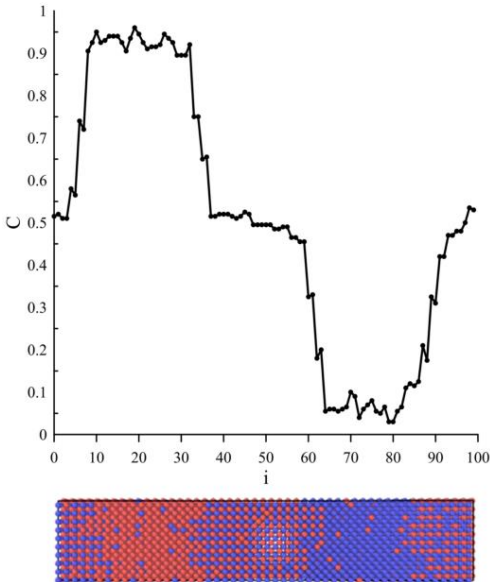


Рис. 6.3.9. Типовий концентраційний профіль (усереднений за площинами YZ) та відповідний скріншот перерізу, отриманий методом Монте-Карло під час дифузії та впорядкування в парі А-В з ОЦК решіткою.

На Рис. 6.3.10, 6.3.11 видно, що перехід до параболічного режиму при зростанні фази В2 займає більше часу (в MCS), і закон Арреніуса не є таким ідеальним.

На початкових етапах (менше 5000 МК-кроків) закон зростання ближчий до  $\xi^4 \approx kt$  (Рис. 6.3.10б). Зауважимо, що подібну часову залежність можна спостерігати для зростання шару за рахунок дифузії по границям зерен із одночасним латеральним параболічним ростом зерен [39].

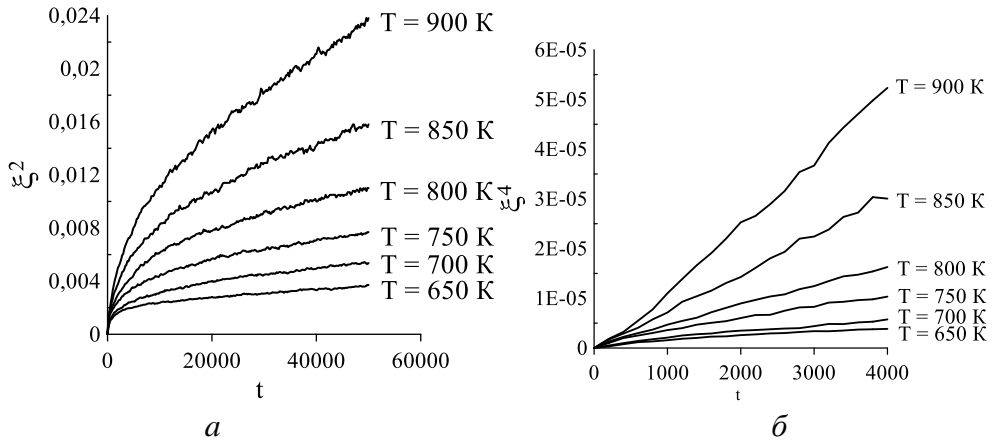


Рис. 6.3.10. (а) Залежності квадрата кількості вузлів  $\xi^2$  із надкритичним локальним параметром порядку від часу в Монте-Карло кроках при зростанні фази В2 в дифузійній парі з ОЦК решіткою А-В при різних температурах; (б) залежності  $\xi^4$  від часу на початковій стадії фазоутворення.

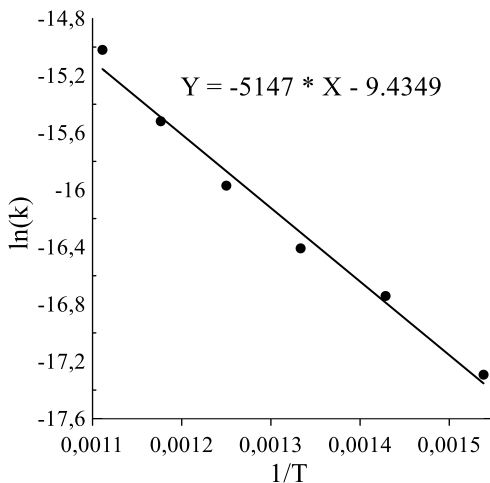


Рис. 6.3.11. Закон Арреніуса для константи параболічного росту (фаза АВ з В2-структурою в дифузійній парі А-В з ОЦК решіткою).

### 6.3.3. Врахування взаємодій, що залежать від локального оточення

#### 6.3.3.1. Основні рівняння

Припустимо, що енергія взаємодії між найближчими сусідами різних сортів (А і В) різко залежить від концентрації оточуючого кластеру і стає найбільш інтенсивною, якщо цей склад дорівнює стехіометричному значенню. Наприклад, це може бути подібна до функції Гаусса залежність, якщо ми хочемо виділити одну проміжну фазу зі стехіометричним складом  $C_{IMC}$ :

$$\frac{V_{mix}}{k_B T} = -\frac{ER}{Z} \exp\left(-\alpha(C_{cluster} - C_{IMC})^2\right) \quad (6.3.9a)$$

або це може бути суперпозиція 3 залежностей подібних до функції Гаусса залежностей, якщо ми хочемо виділити 3 проміжні фази, скажімо,  $A_3B$ ,  $AB$  та  $AB_3$ :

$$\begin{aligned} \frac{V_{mix}}{k_B T} = & -\frac{ER_1}{Z} \exp\left(-\alpha_1(C_{cluster} - 1/4)^2\right) - \frac{ER_2}{Z} \exp\left(-\alpha_2(C_{cluster} - 1/2)^2\right) - \\ & - \frac{ER_3}{Z} \exp\left(-\alpha_3(C_{cluster} - 3/4)^2\right) \end{aligned} \quad (6.3.9b)$$

Тут  $ER = \frac{Z|E_{mix}|}{k_B T}$  приведена енергія змішування для

стехіометричної концентрації. Якщо підставити енергію взаємодії (9a) в наближення Брега-Вільямса, це дасть типові залежності, показані на Рис. 6.3.12а,б.

У випадку моделювання Монте-Карло, слід дати чітке визначення концентрації оточуючого кластера Ми робимо це наступним чином:

$$C_{cluster} = \frac{\bar{C}(i) + \bar{C}(j)}{2}, \quad (6.3.10)$$

$C_{cluster}$  – середня концентрація в кластері, що складається з двох взаємодіючих атомів в сусідніх вузлах “і”, “j” та їх найближчих сусідів,  $\bar{C}(i), \bar{C}(j)$  – середні концентрації, приписані двом сусіднім вузлам “і”, “j”.

У випадку B2 структури з ОЦК решіткою:

$$\bar{C}(i) = \frac{C(i) + \frac{1}{8} \sum_{in=1}^8 C(in)}{2}, \quad \bar{C}(j) = \frac{C(j) + \frac{1}{8} \sum_{jn=1}^8 C(jn)}{2}. \quad (6.3.11a)$$

У випадку L1<sub>2</sub> та L1<sub>0</sub> структур з ГЦК решітками:

$$\bar{C}(i) = \frac{C(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C(in)}{4}, \quad \bar{C}(j) = \frac{C(j) + \frac{1}{4} \sum_{jn=1}^{12} C(jn)}{4}. \quad (6.3.116)$$

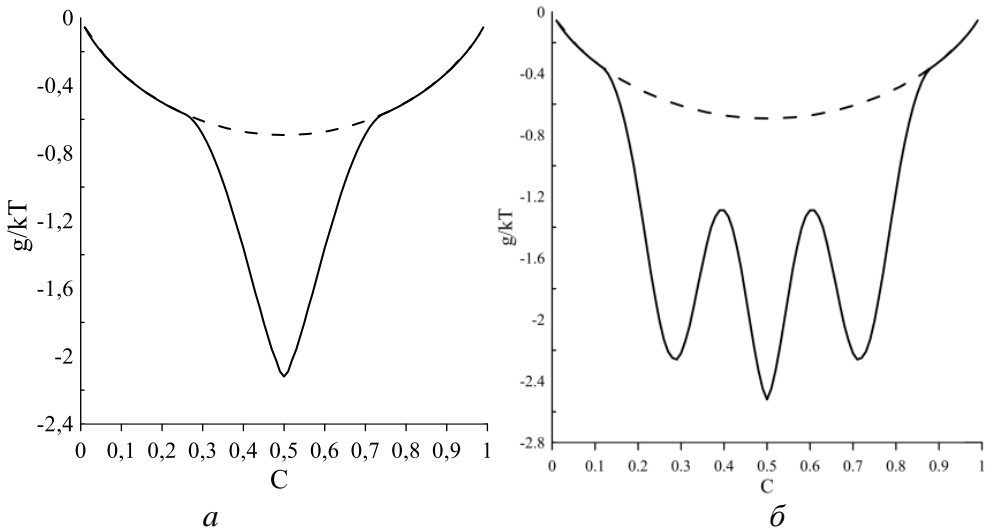


Рис. 6.3.12. Типова залежність  $g(C, T)/kT$  з врахуванням взаємодії, що залежить від концентрації кластера, (а) за формулою (6.3.9а) при  $ER = 8.5$ ,  $\alpha = 20$  та (б) за формулою 6.3.9б при  $ER_1 = ER_3 = 80$ ,  $ER_2 = 30$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 100$ .

### 6.3.3.2. Моделювання росту АВ прошарків в дифузійній парі з ГЦК решіткою

Застосовуючи алгоритм Метрополіса із взаємодіями, розрахованими за рівняннями (6.3.9-6.3.11), ми спостерігаємо утворення та зростання В2-фази – див. Рис. 6.3.13 та Рис. 6.3.14. Кінетику росту вимірювали шляхом підрахунку кількості площин із середньою концентрацією в межах (0,425-0,575).

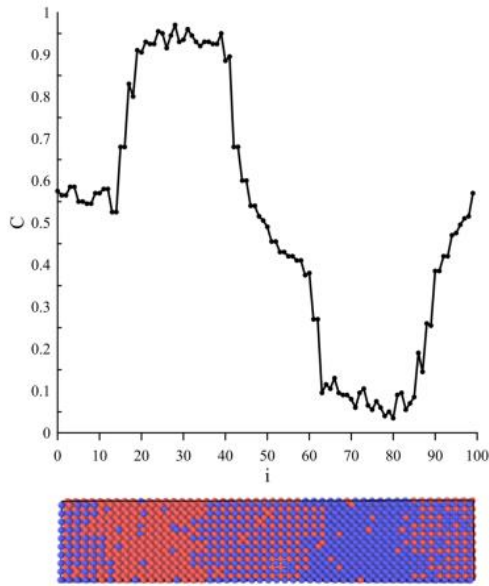


Рис. 6.3.13. Концентраційний профіль (усереднений по кожній атомній площині  $YZ$ ) та відповідний скріншот перерізу, отриманий методом МК методом для дифузійної пари  $A-B$  з ОЦК решіткою із залежними від концентрації взаємодіями згідно з формулами (6.3.9)-(6.3.11).

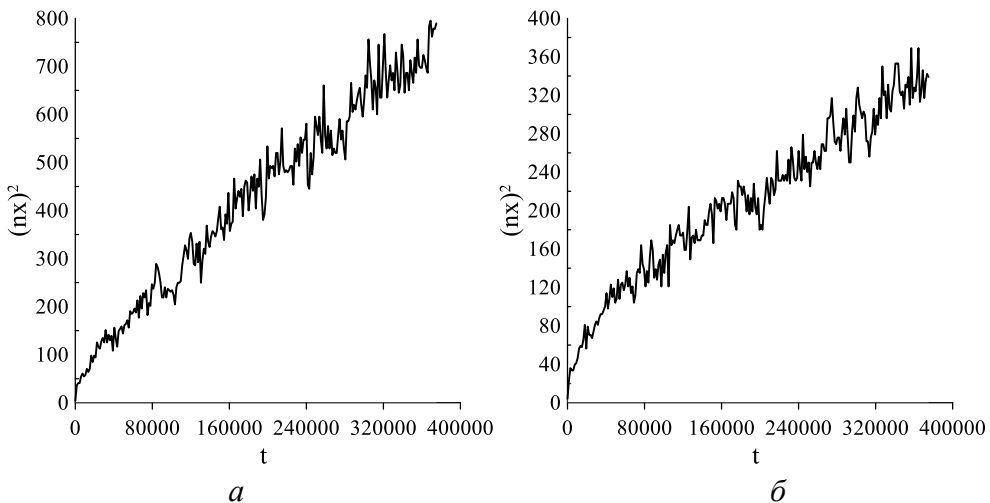


Рис. 6.3.14. Залежність квадрату кількості площин із середньою концентрацією в межах  $0,425-0,575$  від часу в Монте-Карло кроках. Параметри: (а)  $ER = 8.5$ ; (б)  $ER = 10$ .

### 6.3.3.3. Моделювання росту та конкуренції ІМС у дифузійних парах з ГЦК решіткою

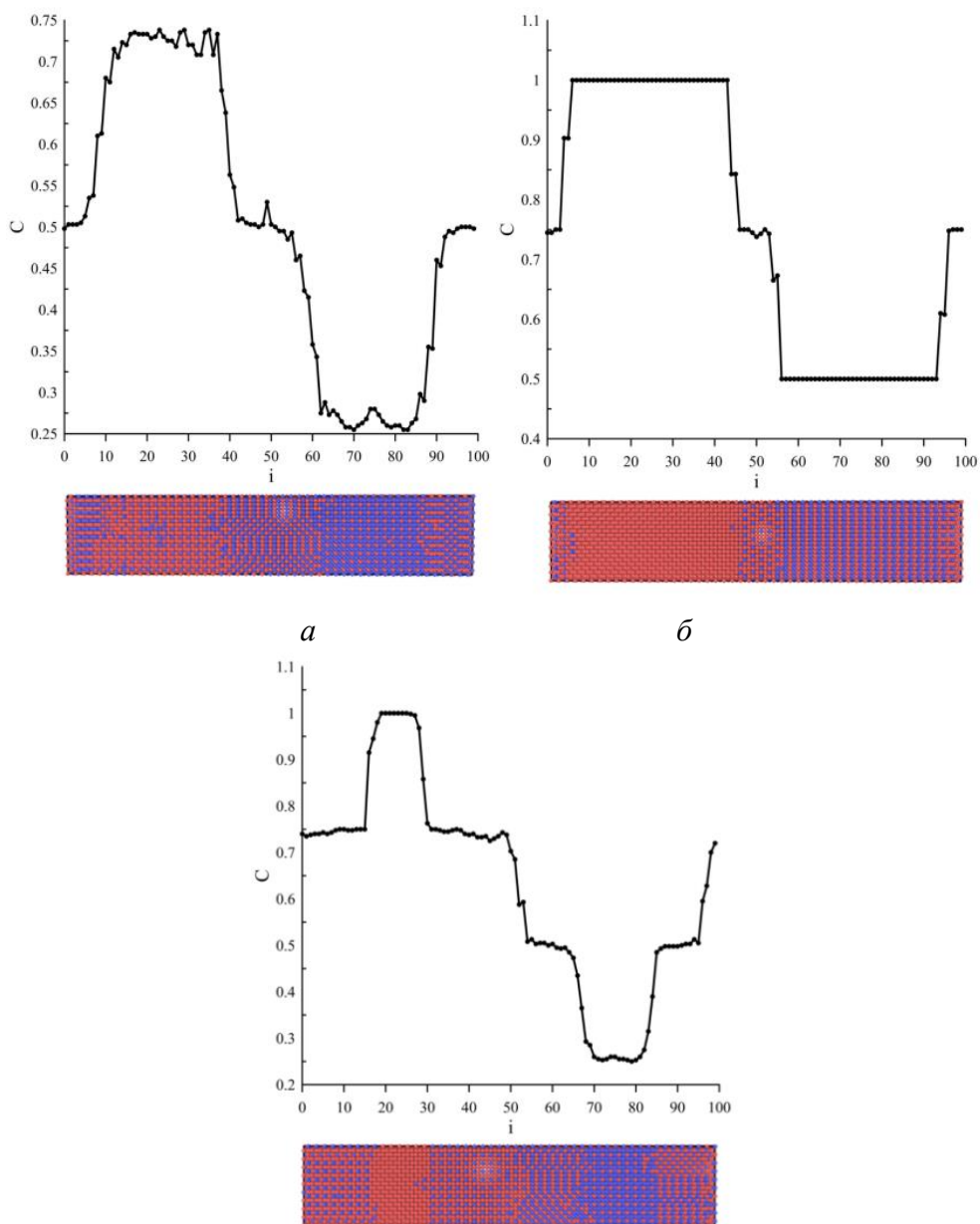


Рис. 6.3.15. Концентраційний профіль (локальні концентрації усереднені вздовж площин *YZ*) та скріншоти перерізу для перехідного моменту взаємної дифузії в (а) парі  $A_3B-AB_3$ , (б)  $A-AB$  та (в)  $A-AB_3$ .  
 Параметри:  $ER_1 = ER_2 = ER_3 = 60$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 110$ .

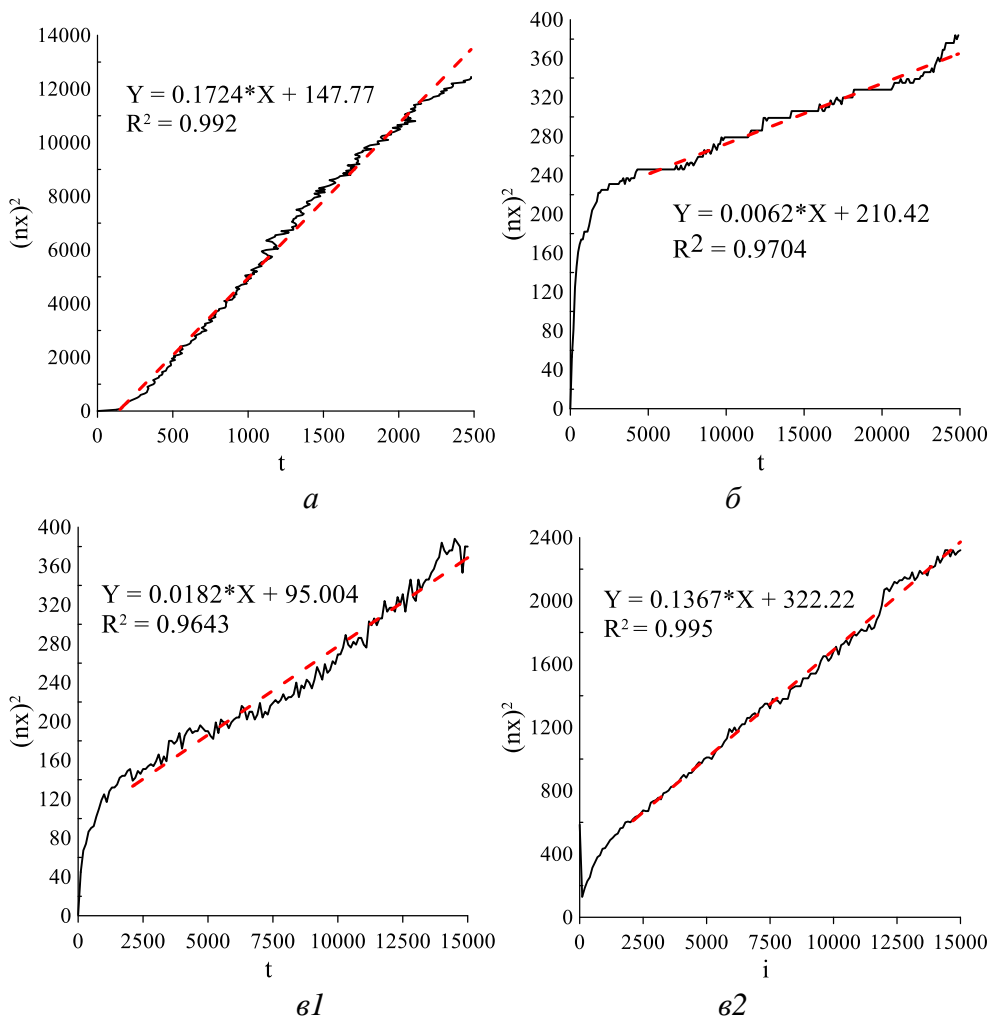


Рис. 6.3.16. Часові залежності квадрату фазових товщин для випадків, показаних на Рис. 6.3.15: (а) для однофазного росту структури  $L1_0$  у парі  $A_3B-AB_3$ ; (б) для однофазного росту структури  $L1_2$  у парі  $A-AB$ ; (в1) для росту структури  $L1_0$  з одночасним зростанням  $L1_2$  у парі  $A-AB_3$ ; (в2) для росту структури  $L1_2$  з одночасним зростанням  $L1_0$  у парі  $A-AB_3$ . Параметри:  $ER_1 = ER_2 = ER_3 = 60$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 110$ .

Ми моделювали ріст ІМС у парі з ГЦК решіткою, представивши залежні від концентрації енергії взаємодії відповідно до рівняння. 6.3.11б з параметрами:  $ER_1 = ER_2 = ER_3 = 60$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 110$ .

Пара  $A_3B-AB_3$ . Формується і зростає одна впорядкована проміжна фаза  $AB$  зі структурою  $L1_0$ . Перехідний концентраційний профіль та скріншот решітки показані на Рис. 6.3.15а.



Пара А-АВ. Формується і зростає одна впорядкована проміжна фаза А<sub>3</sub>В зі структурою L16.1. Концентраційний профіль та скріншот решітки показані на Рис. 6.3.15б.

Пара А-АВ<sub>3</sub>. Дві впорядковані проміжні фази А<sub>3</sub>В зі структурою L1<sub>2</sub> і АВ зі структурою L1<sub>0</sub> формуються і ростуть одночасно. Концентраційний профіль та скріншот решітки показані на Рис. 6.3.15в.

Часові залежності (в Монте-Карло кроках) фазових товщин показані на Рис. 6.3.16. Вони можуть бути апроксимовані параболічним законом з ненульовою початковою товщиною (що може означати швидкий латеральний ріст на початковій стадії).

#### **6.3.4. Моделювання фазового росту та конкуренції з використанням RTA алгоритму**

Недоліком попередніх підрозділів є використання алгоритму Метрополіса та механізму прямого атомного обміну для опису часових залежностей ширини фази та загального порядку. Поки що в цьому параграфі наш «час» був лише кількістю МК-кроків. Власне кажучи, для опису більш реалістичного розвитку в реальному часі потрібна кінетичний Монте-Карло метод, який реалізується, зазвичай, за допомогою алгоритму RTA (Residence Time Algorithm).

Справді, загалом алгоритм Метрополіса може призвести до спотворення швидкості реального часу, але зазвичай він дає правильну послідовність подій. На думку Г. Мерча (Graeme Murch), "хоча ймовірність переходу по Метрополісу не особливо реалістична для дифузійного процесу, але кількість спроб стрибків Монте-Карло масштабується прозоро в реальному часі" [40]. RTA добре працює для вакансійного механізму, коли вакансія обирає один із 12 (у ГЦК) або один з 8 (у ОЦК) можливих шляхів еволюції. У випадку механізму атомного обміну кількість можливих обмінів, які конкурують в системі, величезна. Зазвичай RTA обчислення займають більше часу та пам'яті. Більше того, якщо хтось використовує одну вакансію для кожної системи, вона може бути затримана на деякий час у межах певної фазової області (див. нижче), і для спостереження за реальною швидкістю слід продовжувати моделювання набагато довше, щоб задовольнити критерій ергодичності.

Ми заново провели основні чисельні експерименти з дифузії, формування фаз та впорядкування у трьох дифузійних парах ГЦК (А-АВ та А-АВ<sub>3</sub> з постійними взаємодіями в межах двох координаційних сфер, та А<sub>3</sub>В-АВ<sub>3</sub> із експоненційно-залежною взаємодією концентрації у межах лише першої координаційної сфери), використовуючи наступні

стандартні рівняння для ймовірностей стрибків вакансій та збільшення реального часу після кожного стрибка:

$$p(i \rightarrow in) = \frac{v_0(in) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{after}(i \rightarrow in) - E_{before}}{2kT}\right)}{\sum_{im=1}^Z v_0(im) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{after}(i \rightarrow im) - E_{before}}{2kT}\right)} =$$

$$= \frac{v_0(in) \exp\left(-\frac{E_{after}(i \rightarrow in) - E_{before}}{2kT}\right)}{\sum_{im=1}^Z v_0(im) \exp\left(-\frac{E_{after}(i \rightarrow im) - E_{before}}{2kT}\right)} \quad (6.3.12)$$

$$\Delta t(i \rightarrow in) = \frac{1}{\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \sum_{im=1}^Z v_0(im) \exp\left(-\frac{E_{after}(i \rightarrow im) - E_{before}}{2kT}\right)} \quad (6.3.13)$$

Тут “i” – це позиція вакансії до її стрибка; “in” – один із Z найближчих сусідніх вузлів, до якого вакансія може перейти;  $v_0(im)$  – це частота спроб атома із сусіднього вузла “im” обмінятися з вакансією; Q – загальна частина енергії активації для всіх можливих стрибків;  $E_{before}$  та  $E_{after}(i \rightarrow im)$  – енергії системи до стрибка вакансії та після її обміну з атомом у вузлі “im”. Енергії розраховувалися, як і в попередніх розділах. Q було прийнято як  $10^{-19}$  Дж. Всі частоти спроб ми приймали однаковими  $v_0(im) = v_0$ , і використовували безрозмірний час  $t = v_0 \cdot \text{realtime}$ .

Рис. 6.3.17 схожий (звичайно, крім масштабу) на Рис. 6.3.7а, отриманий за алгоритмом Метрополіса з прямими обмінами атомів.

Згідно з Рис. 6.3.18, зростання доменів новоутвореної впорядкованої фази L10 спочатку пригнічує початковий слабкий порядок L12 (утворений безпосередньо на початковому контактному плоского інтерфейсі). Коли швидко зростаюча фаза АВ із порядком L10 споживає всю початкову фазу АВ3, фаза АВ стає граничною, вона не може зростати далі і споживається фазою А3В, яка починає зростати. Якщо порівняти з тими самими результатами, отриманими за алгоритмом Метрополіса з прямими обмінами атомів, показаними на Рис. 6.3.7б,в, ми можемо помітити, що видиме початкове пригнічення початкової фази слабого порядку L12 новоутвореною фазою L10 відсутнє. Більше того, фаза L10 у випадку вакансійного механізму зростає швидше, ніж L12, а у випадку механізму прямого обміну – навпаки. Можна уявити кілька

причин такої різниці між двома алгоритмами. Один з них може бути пов'язаний з анізотропією зростання впорядкованої фази АВ. У нашому моделюванні з вакансійним механізмом усі домени фази АВ мали атомні площини А і В, перпендикулярні до інтерфейсу (скріншот на Рис. 6.3.18). У комп'ютерному експерименті із прямим обмінним механізмом ми спостерігали паралельне та перпендикулярне розташування площини А та В до інтерфейсу (скріншот на Рис. 6.3.15в). Взаємна дифузія вздовж області з атомними площинами А і В, перпендикулярними до межі розділу, відбувається швидше, ніж при паралельній орієнтації [36].

Відповідно до Рис. 6.3.19, зростання фази АВ відбувається дуже нерегулярно в часі (як процес "зупинки і руху"). Як показано у відео (додатковий матеріал), така поведінка пов'язана з тимчасовим захопленням однієї вакансії всередині одного з двох проміжних фазових шарів (у нас є два шари замість одного, через періодичні граничні умови). У нас не було цієї проблеми при використанні механізму прямого обміну. Для вирішення цієї проблеми слід ввести кілька вакансій (але тоді слід бути обережним щодо їх взаємодії через перенасичення вакансіями) або просто зробити набагато довший відпал із усередненням по інтервалах часу.

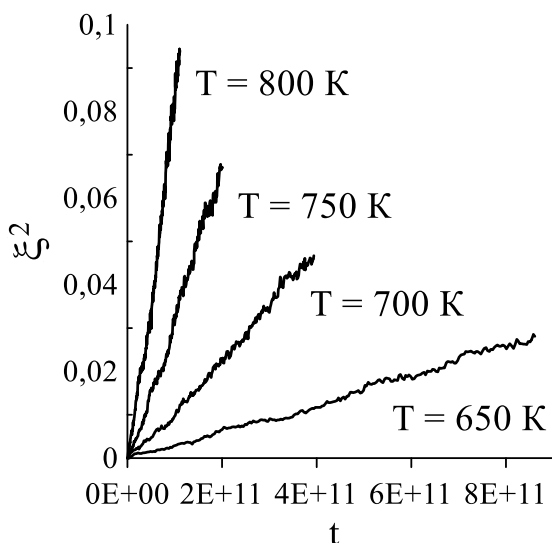


Рис. 6.3.17. Залежність квадрату частки вузлів з локальним параметром порядку  $L_2$  вищим за 0,85, від часу при моделюванні взаємної дифузії між чистим А та упорядкованою фазою АВ за допомогою RTA алгоритму з вакансійним механізмом. (Випадок постійних парних енергій взаємодії в межах двох координаційних сфер).

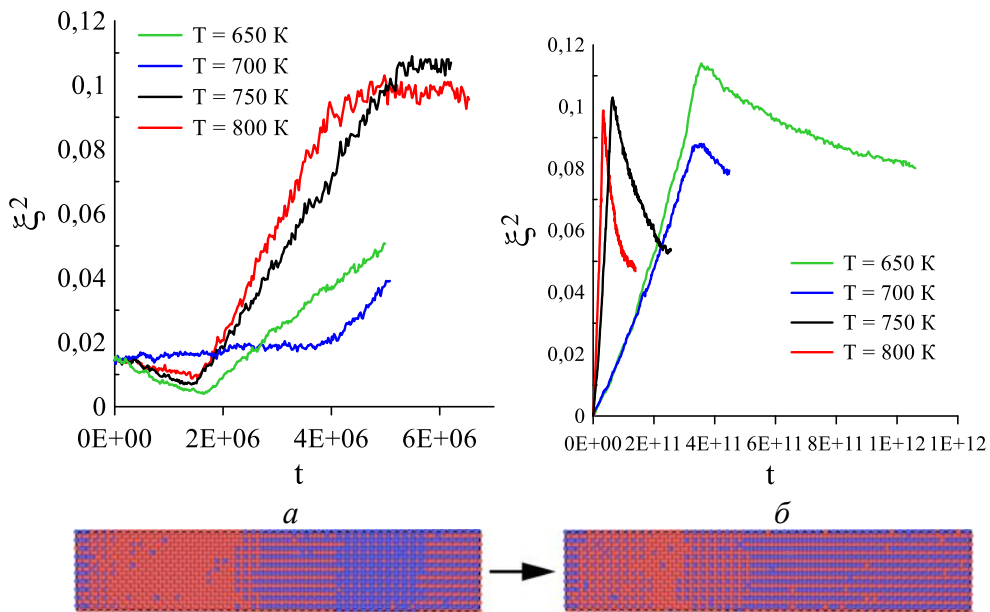


Рис. 6.3.18. Залежність квадрату частки вузлів з (а) локальним параметром порядку  $L_{12}$  та (б) локальним параметром порядку  $L_{10}$  вище 0,85 від часу при моделюванні взаємної дифузії між чистим А та упорядкованою фазою  $AB_3$  за RTA-алгоритмом з вакансійним механізмом дифузії. (Випадок постійних парних енергій взаємодії в межах двох координаційних сфер).

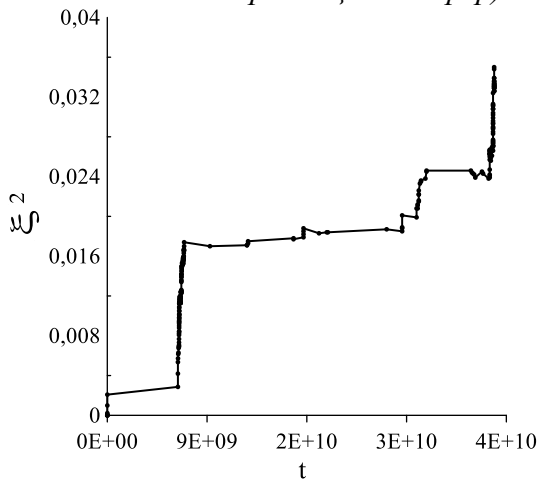


Рис. 6.3.19. Залежність квадрату частки вузлів з локальним параметром порядку  $L_{10}$  вище 0,85 від часу при моделюванні взаємної дифузії між упорядкованим  $A_3B$  та  $AB_3$  за RTA алгоритмом та вакансійним механізмом дифузії. (Випадок залежних від концентрації енергій взаємодії в межах першої координаційної сфери) Параметри:  $ER_1 = ER_2 = ER_3 = 60$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 110$ .

Таким чином, результати РТА для вакансійного механізму та Метрополіса для обмінного механізму дифузії якісно схожі у випадку однофазного зростання, але суттєво відрізняються у випадку фазової конкуренції під час формування двох проміжних фаз. При цьому слід пам'ятати, що вакансійний механізм є достатнім для опису дифузії мічених атомів, але не надто реалістичний у загальному моделюванні взаємної дифузії та зростання фаз, оскільки він не враховує стоків та джерел вакансій та, відповідно, сходження дислокацій і вирівнювання потоків компонентів завдяки ефекту Кіркендалла.

## Висновки до розділу 6

1. Комп'ютерне моделювання з використанням Монте-Карло методу в та стохастичного кінетичного методу середнього поля SKMF передбачає наближену лінійну залежність логарифму інкубаційного часу від оберненого квадрату пересичення при розпаді твердого розчину. Це відповідає напіваналітичному передбаченню CNT. Лінійна апроксимація, що застосовувалась до залежності логарифму інкубаційного часу від квадрату оберненого параметра пересичення  $S \equiv \ln(C/C_{eq})$  є кращою, ніж від оберненого квадрату  $(C - C_{eq})$ . Результати SKMF моделювання залежать, природно, від амплітуди шуму  $A$ : логарифм інкубаційного часу лінійно зростає зі збільшенням оберненого квадрату амплітуди шуму. Для передбачення реалістичного інкубаційного часу, можна екстраполювати результати SKMF моделювання. Після екстраполяції, результати SKMF є такими, що лежать по середині між Монте-Карло та CNT результатами (див. Таблиця 6.4).

2. Зародкоутворення проміжних фаз в контактній зоні контролюється двома основними особливостями: (1) кінетичне пригнічення дифузійними потоками вздовж конкуруючих зростаючих фаз та (2) термодинамічні обмеження за рахунок гострих концентраційних градієнтів в материнській фазі. Вперше запропоновано алгоритм та реалізовано програму моделювання зародкоутворення в фіксованому градієнті концентрації. Знайдено, що логарифм інкубаційного часу лінійно залежить від квадрату градієнта концентрації. Цей результат корелює з теоретичними передбаченнями Гусака А.М., П. Дезре, Ф. Одажа.

3. Було здійснено порівняння два основних підходів для моделювання реакційної дифузії – врахування взаємодії в другій координаційній сфері та нелінійну залежність енергії взаємодії від концентрації в межах першої координаційної сфери. Обидва підходи

демонструють можливості розрізнення фазових шарів з характерним концентраційним плато, упорядкуванням та ростом. Перший підхід не є настільки новим, але поки що майже не використовується для моделювання одночасного фазоутворення і впорядкування в реакційній дифузії. Другий підхід – різка залежність парних енергій взаємодій від концентрації – здається справді новим, ми сподіваємось, що він може бути корисним для спільноти моделювання дифузійно-впорядкованих реакцій

4. Ми вважаємо, що найскладнішою проблемою все-таки є початковий етап, коли конкуруюче впорядкування і конкуруюче формування фази проходять одночасно. У цьому випадку потрібна якась об'єднана схема, яка цілісно розглядає впорядкування, дифузію та зростання фаз. Вирішення цієї проблеми за допомогою вакансійного механізму, без відповідних інструментів для ліквідування наслідків зсуву Кіркендалла в Монте-Карло, на даний момент здається занадто складною проблемою. З іншого боку, дія ефекту Кіркендалла, залишкові градієнти нерівноважних вакансій і напружень в решті-решт вирівнюють протилежні потоки А і В в лабораторній (Матано) системі відліку. Тому обмінний механізм в Монте-Карло моделюванні зростання проміжної фази в реакційній дифузії не є таким «старомодним». Тим не менше, ми застосували також вакансійний механізм дифузії з RTA-алгоритмом. В обох алгоритмах (Метрополіса для прямих обмінів атомів та RTA для обмінів між атомом та вакансією) обидва наші підходи для формування проміжної фази та конкуренції ефективно працюють, забезпечуючи формування концентраційного плато для зростаючих проміжних фаз, чіткі концентраційні перепади на інтерфейсах, закони параболічного росту після стадії нуклеації.

---

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6:

1. Ostwald, W. (1897). Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper: 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 22(1), 289-330.
2. Schmelzer, J. W., & Abyzov, A. S. (2017). How do crystals nucleate and grow: Ostwald's rule of stages and beyond. In *Thermal physics and thermal analysis* (pp. 195-211). Springer, Cham. [ISBN: 978-3-319-45899-1]
3. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems*. John Wiley & Sons. [ISBN: 978-3-527-40884-9]
4. Turnbull, D., & Fisher, J. C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. *The Journal of chemical physics*, 17(1), 71-73.

5. Kelton, K., & Greer, A. L. (2010). *Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology*. Elsevier. [ISBN: 978-0-08-042147-6]
6. Liashenko, O. Y., Gusak, A., & Hodaj, F. (2015). Spectrum of heterogeneous nucleation modes in crystallization of Sn-0.7 wt% Cu solder: experimental results versus theoretical model calculations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), 8464-8477.
7. Schmelzer, J.W.P. (2006). *Nucleation Theory and Applications*. Wiley. [ISBN-13: 978-3-527-40469-8]
8. Slezov, V. V. (2009). *Kinetics of first order phase transitions*. John Wiley & Sons. [ISBN: 978-3-527-40775-0].
9. Abyzov, A. S., & Schmelzer, J. W. (2014). Kinetics of segregation processes in solutions: Saddle point versus ridge crossing of the thermodynamic potential barrier. *Journal of non-crystalline solids*, 384, 8-14.
10. Abyzov, A. S., Schmelzer, J. W., & Davydov, L. N. (2017). Heterogeneous nucleation on rough surfaces: Generalized Gibbs' approach. *The Journal of chemical physics*, 147(21), 214705.
11. Soisson, F., & Martin, G. (2000). Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics. *Physical Review B*, 62(1), 203.
12. Erdélyi, Z., Pasichnyy, M., Bezpachuk, V., Tomán, J. J., Gajdics, B., & Gusak, A. M. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31-37.
13. Bezpachuk, V., Abdank-Kozubski, R., Pasichnyy, M., & Gusak, A. (2018). Tracer diffusion and ordering in FCC structures-stochastic kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 383, pp. 59-65). Trans Tech Publications Ltd.
14. Gusak, A., & Zaporozhets, T. (2018). Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited—Frequency Noise Approach versus Monte Carlo. *Металлофизика и новейшие технологии*.
15. Gusak, A., & Zaporozhets, T. (2018). Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited—Frequency Noise Approach versus Monte Carlo. *Металлофизика и новейшие технологии*.
16. Smirnov, A. A. (1966). *Molecular-kinetic theory of metals*. [ISBN: 978-5-02]
17. Kodentsov, A. A., Bastin, G. F., & Van Loo, F. J. J. (2001). The diffusion couple technique in phase diagram determination. *Journal of alloys and compounds*, 320(2), 207-217.
18. Zhao, J. C. (2004). Reliability of the diffusion-multiple approach for phase diagram mapping. *Journal of materials science*, 39(12), 3913-3925.
19. Gusak, A., Zaporozhets, T., & Storozhuk, N. (2019). Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited—Stochastic kinetic mean-field approach. *The Journal of chemical physics*, 150(17), 174109.
20. Pasichna, V. M., Storozhuk, N. V., & Gusak, A. M. (2020). Incubation Time at Decomposition of Solid Solution—Stochastic Kinetic Mean-Field Versus Monte Carlo Simulation. *Ukrainian Journal of Physics*, 65(6), 488-488.
21. Pasichnyy, M., & Gusak, A. (2005). Modeling of phase competition and diffusion zone morphology evolution at initial stages of reaction diffusion. In

- Defect and Diffusion Forum* (Vol. 237, pp. 1193-1198). Trans Tech Publications Ltd.
22. Michaelsen, C., Barmak, K., & Weihs, T. P. (1997). Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry. *JOURNAL OF PHYSICS-LONDON-D APPLIED PHYSICS*, 30, 3167-3186.
  23. Murch, G. E., & Belova, I. V. (2017). Monte Carlo Methods in Solid State Diffusion. In *Handbook of Solid State Diffusion, Volume 1* (pp. 435-448). Elsevier.
  24. Betlej, J., Sowa, P., Kozubski, R., Murch, G. E., & Belova, I. V. (2020). Self-diffusion in a triple-defect AB binary system: Monte Carlo simulation. *Computational Materials Science*, 172, 109316.
  25. Kozubski, R. (1997). Long-range order kinetics in Ni<sub>3</sub>Al-based intermetallic compounds with L1<sub>2</sub>-type superstructure. *Progress in materials science*, 41(1-2), 1-59.
  26. Storozhuk, N. V., Sopiga, K. V., & Gusak, A. M. (2013). Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion. *Philosophical Magazine*, 93(16), 1999-2012.
  27. Martin, G. (1990). Atomic mobility in Cahn's diffusion model. *Physical review B*, 41(4), 2279.
  28. Erdélyi, Z., Beke, D. L., & Taranovsky, A. (2008). Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions. *Applied Physics Letters*, 92(13), 133110.
  29. Paul, A., & Divinski, S. (Eds.). (2017). *Handbook of Solid State Diffusion: Volume 2: Diffusion Analysis in Material Applications*. Elsevier.
  30. Гусак, А. М., Запорожець, Т. В., Сторожук, Н. В. (2017) *Теорія фазових перетворень, напруг і дефектів у матеріалах*. Черкаси: видавець ФОП Гордієнко Є.І.
  31. Portavoce, A., & Tréglia, G. (2010). Physical origin of thickness-controlled sequential phase formation during reactive diffusion: Atomistic modeling. *Physical Review B*, 82(20), 205431.
  32. Gusak, A. M., & Storozhuk, N. (2019). Two remarks on Wagner integrated diffusion coefficient. *Metallophysics and Advanced Technologies*, 41(5), 583-593.
  33. Gajdics, B., Tomán, J. J., Zapolsky, H., Erdélyi, Z., & Demange, G. (2019). A multiscale procedure based on the stochastic kinetic mean field and the phase-field models for coarsening. *Journal of Applied Physics*, 126(6), 065106.
  34. Bocquet, J. L. (2002). On-the-fly evaluation of diffusional parameters during a Monte Carlo simulation of diffusion in alloys: A challenge. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 203, pp. 81-112). Trans Tech Publications Ltd.
  35. Sowa, P. (2017). *Atomistic simulation of mass transport phenomena in inhomogeneous intermetallic systems*. PhD thesis (Krakow, Jagiellonian University).
  36. Bezpalchuk, V. M., Kozubski, R., & Gusak, A. M. (2017). Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method. *Успехи фізики металлов*.



37. Wu, W. W., Lu, K. C., Wang, C. W., Hsieh, H. Y., Chen, S. Y., Chou, Y. C., ... & Tu, K. N. (2010). Growth of multiple metal/semiconductor nanoheterostructures through point and line contact reactions. *Nano letters*, *10*(10), 3984-3989.
38. Glauber, R. J. (1963). Time-dependent statistics of the Ising model. *Journal of mathematical physics*, *4*(2), 294-307.
39. Liu, Y., Pu, L., Gusak, A., Zhao, X., Tan, C., & Tu, K. N. (2020). Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology by the control of a low Zn concentration in solder. *Materialia*, *12*, 100791.
40. Murch, G. E., Evteev, A. V., Levchenko, E. V., & Belova, I. V. (2009). Recent progress in the simulation of diffusion associated with hollow and Bi-metallic nanoparticles.

## РОЗДІЛ 7

### КОНКУРЕНЦІЯ ПРОМІЖНИХ ВПОРЯДКОВАНИХ ФАЗ ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ – ПОРІВНЯННЯ АНАЛІТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ І СЕРЕДНЬО-ПОЛЬОВОЇ КІНЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ

(Н. В. Сторожук, Т. В. Запорожець, А. М. Гусак)

У цьому розділі нещодавно запропонована нами стохастична середньо-польова кінетична модель застосована до опису утворення, росту та конкуренції проміжних фаз при взаємній дифузії. Результати комп'ютерного експерименту порівнюються із передбаченнями класичних теорій Вагнера, Кідсона, Гурова-Угасте, Гегузїна та аналітичними теоріями конкуренції фаз одного з авторів розділу (АМГ). Підтверджено вплив дифузійної асиметрії на кінетику росту та пригнічення проміжних фаз.

#### 7.1. Вступ

Твердофазні реакції в контактній зоні двох матеріалів найчастіше відбуваються шляхом реакційної дифузії, тобто шляхом утворення і росту прошарків проміжних фаз (сполук), подальший ріст яких можливий лише за умови дифузійного проникнення реагентів через ці новоутворені прошарки. Контактна зона двох матеріалів на початковій стадії реакції характеризується різкими градієнтами концентрацій та хімічних потенціалів. Утворення проміжних фаз, яке хіміки розглядають як реакцію, фізики повинні розглядати як ланцюжок фазових перетворень у відкритій системі (контактній зоні) в полі градієнтів концентрацій. Протягом останніх 30-ти років з'ясувалось, що різкий градієнт концентрацій в таких системах (тобто велике за модулем значення просторової похідної  $\frac{dc}{dx}$ ) може відігравати таку ж саму роль,

як і швидке охолодження однорідної системи (тобто велике за модулем значення похідної температури по часу). Відомо, що велика швидкість зміни температури в часі може пригнітити будь-яке фазове перетворення. Виявляється, що аналогічну роль може відігравати велике значення модуля градієнта концентрацій – великий градієнт може пригнітити зародкоутворення всіх чи деяких стабільних проміжних кристалічних фаз, замість яких можуть виникати метастабільні фази на кшталт аморфної. Більш того, ще з 70-х років відомий і досліджується

ріст проміжних фаз по черзі замість одночасного росту. Очевидно, це означає, що ріст однієї фази допомагає кінетично пригнітити ріст інших фаз. Існує кілька альтернативних теорій, які пояснюють вказані явища [1-8]. Експериментальна верифікація даних теорій стала можливою лише нещодавно з розвитком тривимірної атомної томографії, але залишається не досить точною. Тому варто спробувати визначити переможця у «змаганні» між альтернативними теоріями конкуренції фаз шляхом постановки комп'ютерного експерименту. Стандартний шлях постановки комп'ютерного експерименту для задач такого типу – використання кінетичного методу Монте-Карло (МК) [9-10]. Оскільки дослідження конкуренції фаз вимагає «виращування» фазових прошарків у сотні нанометрів, то симуляційні бокси у методах типу МК повинні включати мільйони кристалічних вузлів і, відповідно, багатоденні чисельні розрахунки. Нещодавно був запропонований варіант розвитку середньо-польового кінетичного методу Мартена-Беке-Ерделі, пов'язаний із введенням шуму частот стрибків, який дав можливість описувати кінетику будь-яких процесів, пов'язаних з необхідністю подолання нуклеаційних бар'єрів. А саме, в роботах [11-15] був введений, модифікований і застосований метод SKMF (Stochastic Kinetic Mean-Field method). Ми спробували застосувати цей метод до моделювання конкуренції фаз. Наші перші результати показали, що саме для такої мети даний метод підходить майже ідеально. А саме, всі необхідні розрахунки можна робити без використання обчислювального кластера, на одному персональному комп'ютері. Зокрема, розрахунок кінетики еволюції дифузійної пари від зародкоутворення перших фаз до повного вичерпання вихідних компонентів і утворення всіх фаз займає не більше двох-трьох десятків хвилин машинного часу.

У цьому розділі ми показуємо результати моделювання методом SKMF взаємної дифузії з утворенням впорядкованих проміжних фаз у дифузійній парі, яка складається з двох ГЦК-матеріалів з когерентною межею між ними. На фазовій діаграмі ми очікуємо три проміжні впорядковані фази –  $A_3B$ ,  $AB_3$  (із впорядкованою структурою типу  $L1_2$ ) та  $AB$  (із впорядкованою структурою типу  $L1_0$ ). Наш план дослідження такий:

1. Побудова фазової діаграми шляхом моделювання взаємної дифузії в інкрементальних дифузійних парах  $A-A_3B$ ,  $A_3B-AB$ ,  $AB-AB_3$ ,  $AB_3-B$ , аж до досягнення в цих парах остаточного стаціонарного ступінчатого профілю, де кожна з двох сходенок відповідає концентраціям сплавів, які прийшли до рівноваги один з одним.

Чисельні експерименти з дослідження кінетики утворення та росту однієї проміжної фази: ріст фази  $AB$  у дифузійній парі  $A_3B-AB_3$  (Рис. 7.1а), ріст фази  $A_3B$  у парі  $A-AB$  (Рис. 7.1б), і ріст фази  $AB_3$  в парі

AB–B. Наперед зазначимо, що після усереднення по деяких деталях еволюції (насправді, залежність ступінчата, але після огрублення часового масштабу вона стає лінійною залежністю квадрата товщини фази від часу), ріст фази задовольняє параболічному закону, що свідчить про виконання умов квазірівноваги при реакційній дифузії.

2. Далі природньо вивчити взаємну дифузію всередині впорядкованих фаз  $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_3$ . Зокрема, ми визначимо коефіцієнт взаємної дифузії за допомогою стандартного методу Матано, використовуючи концентраційні профілі, отримані в результаті комп'ютерного моделювання взаємної дифузії.

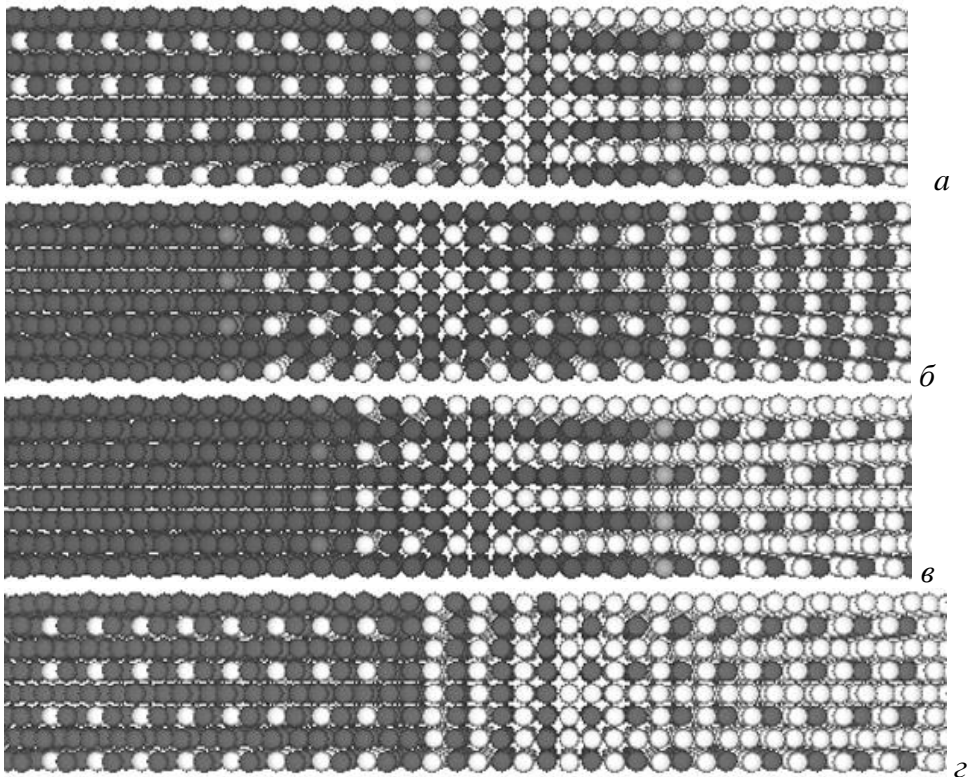


Рис.7.1. Загальний вигляд можливих варіантів фазоутворення в інкрементальних дифузійних парах:

- (а) утворення фази  $AB$  (двох антифазних доменів цієї фази) при взаємній дифузії в парі  $A_3B-AB_3$ ,
- (б) утворення фази  $A_3B$  між  $A$  і  $AB$ ,
- (в) утворення двох фазових прошарків  $A_3B$  і  $AB$  між  $A$  і  $AB_3$ ,
- (г) утворення трьох фазових прошарків  $A_3B$ ,  $AB$  і  $AB_3$  у парі  $A-B$ .

3. Після цього ми вивчаємо конкуренцію між двома проміжними фазами – а саме, між фазами  $A_3B$  і  $AB$  у дифузійній парі  $A-AB_3$  (Рис. 7.1в) і між фазами  $AB$  і  $A_3B$  у дифузійній парі  $A_3B-B$ . Зокрема, ми

вивчаємо вплив параметра дифузійної асиметрії  $M = (V_{AA} - V_{BB})/2$  на таку конкуренцію (цей параметр корелює з різницею температур плавлення чистих матеріалів А і В).

4. Після цього ми коротко аналізуємо конкуренцію всіх трьох проміжних фаз  $A_3B$ ,  $AB$  і  $AB_3$  в дифузійній парі А–В (Рис. 7.1г).

5. Ми вивчаємо конкуренцію фаз на а) далеких стадіях, коли ріст стає параболічним, але до вичерпання вихідних матеріалів дифузійної пари; б) початкових стадіях, коли лише одна фаза росте, а інші ще пригнічені.

Результати моделювання порівнюємо з феноменологічними теоріями і гіпотезами.

## 7.2. Особливості опису дифузійного росту впорядкованих фаз методом середнього поля

### 7.2.1. Основи методу КМФ

У 1990 році Жорж Мартен (Georges Martin) запропонував кінетичний середньо-польовий метод моделювання атомної міграції (Kinetic mean-field, КМФ [16]), який дав можливість описувати нелінійні особливості взаємної дифузії в системах з різко вираженою дифузійною асиметрією [17-19]. Пізніше було з'ясовано, що цей метод приводить до цікавих передбачень у випадку, коли взаємна дифузія супроводжується впорядкуванням. Зокрема, було з'ясовано, що в умовах різкого градієнта концентрацій і великої дифузійної асиметрії (коли коефіцієнт взаємної дифузії змінюється на кілька порядків при переході від А до В) впорядкована фаза може виникати спочатку із хімічним складом, далеким від стехіометричного [19]. Слід відзначити, що останній висновок був зроблений лише для фазових переходів другого роду для росту впорядкованої фази  $B_2$  в ОЦК гратці. Узагальнення на тривимірний випадок [20] та на процеси розпаду сплавів показали, що вказаний середньо-польовий кінетичний метод, при всіх його перевагах, має серйозний недолік – він описує лише процеси, у яких вільна енергія системи монотонно зменшується [11, 21]. У нашій роботі [20] були запропоновані кінетичні рівняння для «концентрації» (в нашому випадку – просто імовірності знаходження атома сорту А) у тривимірній гратці. Швидкість зміни «концентрації» у довільному вузлі « $i$ », оточеному найближчими сусідами (найближчі сусідні вузли позначені як « $in$ »), визначається наступним рівнянням:

$$\frac{dC_A[i]}{dt} = \sum_{in=1}^Z (-C_A[i]C_B[in]\Gamma[in(A),i(B)] + C_B[i]C_A[in]\Gamma[i(A),in(B)]). \quad (7.1)$$

Тут стрибки обмежені (в рамках моделі Мартена) лише першою координаційною сферою і відбуваються за обмінним механізмом (Вакансійний механізм дифузії у середньо-польовій моделі нами теж описаний розрахований разом із В. Безпальчуком і описаний в окремій монографії [22], однак основні ідеї саме реакційної дифузії простіше ілюструвати на обмінному механізмі). Частоти (імовірності в одиницю часу) обмінів атомів А і В між сусідніми вузлами «*i*» та «*in*» визначаються законом типу Ареніуса:

$$\Gamma[i(A), in(B)] = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q_{i,in}}{kT}\right) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E^S - (E_A[i] + E_B[in])}{kT}\right). \quad (7.2)$$

Під експонентою тут стоїть різниця енергії сідлової конфігурації та суми потенціальних енергій атомів до обміну. Сідлове значення енергії  $E^S$  приймається (як і в оригінальних моделях Мартена і Ерделі-Беке) однаковим для всіх стрибків, а енергії до обміну розраховуються з урахуванням лише взаємодій ( $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$ ,  $V_{AB}$ ) із  $Z$  найближчими сусідами без урахування кореляцій, тобто в середньо-польовому наближенні:

$$\begin{aligned} E_A[i] &= \sum_{in=1}^Z (C_A[in] \cdot V_{AA} + C_B[in] \cdot V_{AB}), \\ E_B[in] &= \sum_{inn=1}^Z (C_A[in] \cdot V_{BA} + C_B[in] \cdot V_{BB}), \end{aligned} \quad (7.3)$$

де  $V_{BA} = V_{AB}$ .

### 7.2.2. Стаціонарна асимптотика 3D-модифікації кінетичного методу середнього поля

Почнемо з аналізу стаціонарних розв'язків рівнянь (7.1) – (7.3). Рівність нулю похідних по часу забезпечується, якщо виконуються наступні рівняння балансу:

$$C_A[i] C_B[in] \Gamma[i(A), in(B)] = C_B[i] C_A[in] \Gamma[in(A), i(B)]. \quad (7.4)$$

Щоб наблизити детальний баланс до термодинаміки, переформулюємо рівняння (7.4) так:

$$\frac{C_A[i]}{C_B[i]} \exp\left(\frac{E_A[i] - E_B[i]}{kT}\right) = \frac{C_A[in]}{C_B[in]} \exp\left(\frac{E_A[in] - E_B[in]}{kT}\right). \quad (7.5)$$

Рівняння (7.5) можна інтерпретувати як вирівнювання приведених хімічних потенціалів у системі. (Нагадуємо, що приведений хімічний потенціал  $\tilde{\mu} = \mu_A - \mu_B$  означає зміну потенціалу Гіббса в результаті заміни атома сорту В атомом сорту А):

$$\tilde{\mu}[i] = \tilde{\mu}[in] \equiv \tilde{\mu} = const. \quad (7.6)$$

Дійсно, приведений хімічний потенціал (тобто різниця хімічних потенціалів компонентів), який отримується із умови (7.5) після взяття логарифму від обох частин і множення обох частин на  $kT$ , співпадає з виразами, які отримуються в моделі регулярного твердого розчину в наближенні взаємодії найближчих сусідів.

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}[i] &= \mu_A[i] - \mu_B[i] = kT \ln \frac{C_A[i]}{C_B[i]} + E_A[i] - E_B[i] = \\ &= kT \ln \frac{C_A[i]}{C_B[i]} - 2V^{mix} \sum_{in=1}^Z C_A[in] + Z \cdot (V_{AB} - V_{BB}),\end{aligned}\quad (7.7)$$

де  $\mu_A[i] = kT \ln C_A[i] + E_A[i] + const$ ,  $\mu_B[i] = kT \ln C_B[i] + E_B[i] + const$ ,  $V^{mix} = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$  – енергія змішування (mixing energy).

Розв'язки кінетичних рівнянь Мартена і наших модифікованих рівнянь прямують до стаціонару (при відповідних стаціонарних граничних умовах), а стаціонарність у закритих системах означає рівновагу – стабільну чи метастабільну. Отже, рівняння (7.7) приводить до самоузгодженої системи нелінійних алгебраїчних рівнянь:

$$C_A[i] = (1 - C_A[i]) \exp\left(\frac{2V^{mix}}{kT} \sum_{in=1}^Z C_A[in]\right) \exp\left(\frac{\tilde{\mu} - Z \cdot (V_{AB} - V_{BB})}{kT}\right), \quad (7.8)$$

$$i = 1, \dots, N$$

із в'язю збереження речовини:

$$\sum_{i=1}^N C_A[i] = N\bar{C}_A. \quad (7.9)$$

Рівняння, аналогічні рівнянням (7.8), були запропоновані А. Хачатуряном без використання умови стаціонарності, а на основі аналогії зі статистикою Фермі-Дірака. Він використовував це рівняння в його методі концентраційних хвиль [23].

Отже, граничним випадком середньо-польового кінетичного методу є середньо-польове наближення термодинаміки сплавів.

### 7.2.3. Еволюція в часі вільної енергії – аналог Н-теорема

Зручно представити кінетичні рівняння (7.1) у термінах попарних «парціальних» частот обмінів, що автоматично забезпечує закони збереження речовини:

$$\frac{dC_A[i]}{dt} = \sum_{in=1}^Z \frac{dC_A^{(i,in)}}{dt},$$

$$\frac{dC_A^{(i,in)}}{dt} = -C_A[i]C_B[in]\Gamma[i(A),in(B)] + C_B[i]C_A[in]\Gamma[in(A),i(B)]. \quad (7.10)$$

Ми називасмо вирази  $dC_A^{(i,in)}/dt$  «парціальними» похідними по часу. Вони визначають темп зміни концентрацій (імовірностей перебування сорту А) у вузлі « $i$ » (і одночасно протилежного знаку зміну концентрації в сусідньому вузлі « $in$ ») завдяки обмінам атомів лише між цими двома вузлами. У випадку прямого обміну атома А у вузлі « $in$ » та атома В у вузлі « $i$ » (тобто зміни концентрації  $C_A[i]$  від нуля до одиниці в результаті обміну), зміна потенціалу Гіббса складається з двох частин:  $\tilde{\mu}_{AB}[i] = \mu_A[i] - \mu_B[i]$  (заміна А на В у вузлі « $i$ ») та  $-\tilde{\mu}_{AB}[in] = -\mu_A[in] + \mu_B[in]$  (заміна В на А у вузлі « $in$ »). Тоді для інфінітезимальних змін за короткої інтервал часу і для похідних по часу отримуємо:

$$\frac{dG}{dt} = \sum_{(i,in)}^{NZ/2} (\tilde{\mu}_{AB}[i] - \tilde{\mu}_{AB}[in]) \frac{dC_A^{(i,in)}}{dt}. \quad (7.11)$$

Підставивши в рівняння (7.11) рівняння (7.7) для приведенного хімічного потенціалу і рівняння (7.10) для парціальних похідних по часу (парціальних частот), після елементарних перетворень отримуємо:

$$\frac{dG}{dt} = -v_0 \exp\left(-\frac{E^s}{kT}\right) kT \times \left[ C_B[i]C_B[in] \exp\left(\frac{E_B[i] + E_B[in]}{kT}\right) \times \sum_{(i,in)}^{NZ/2} \times \left( \ln\left(\frac{C_A[i]}{C_B[i]} \exp\left(\frac{E_A[i] - E_B[i]}{kT}\right)\right) - \ln\left(\frac{C_A[in]}{C_B[in]} \exp\left(\frac{E_A[in] - E_B[in]}{kT}\right)\right) \right) \times \left( \frac{C_A[i]}{C_B[i]} \exp\left(\frac{E_A[i] - E_B[i]}{kT}\right) - \frac{C_A[in]}{C_B[in]} \exp\left(\frac{E_A[in] - E_B[in]}{kT}\right) \right) \right] \quad (7.12)$$

Це рівняння для еволюції потенціалу Гіббса виглядає прозоріше в термінах приведених хімічних потенціалів, введених згідно (7.7):



$$\frac{dG}{dt} = -v_0 \exp\left(-\frac{E^s}{kT}\right) \times \sum_{(i,in)}^{NZ/2} \left[ C_B [i] C_B [in] \exp\left(\frac{E_B [i] + E_B [in]}{kT}\right) (\tilde{\mu}_{AB} [i] - \tilde{\mu}_{AB} [in]) \times \left( \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_{AB} [i]}{kT}\right) - \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_{AB} [in]}{kT}\right) \right) \right] \quad (7.13)$$

Очевидно, добуток типу  $(f1 - f2)(\exp(f1) - \exp(f2))$  є додатнім для будь-яких значень  $f1$ ,  $f2$ , окрім випадку  $f1 = f2$ , коли цей добуток рівний нулю. Тому вираз  $\left(\frac{\tilde{\mu}_{AB} [i]}{kT} - \frac{\tilde{\mu}_{AB} [in]}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{\tilde{\mu}_{AB} [i]}{kT}\right) - \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_{AB} [in]}{kT}\right)\right)$  у рівнянні (7.13) завжди додатній, окрім випадку рівноваги, коли він рівний нулю. Отже, ми щойно довели, що в кінетичній середньо-польовій моделі потенціал Гіббса прямує до мінімуму і «по дорозі» може лише зменшуватись:

$$\left. \frac{dG}{dt} \right|_{KMF} \leq 0 (= 0 \text{ at equilibrium}). \quad (7.14)$$

Таким чином, у середньо-польовій моделі будь-яке подолання нуклеаційних бар'єрів неможливе. У згаданому вище добутку перший множник (різниця значень приведенного хімічного потенціалу між сусідніми вузлами) – це рушійна сила обміну, а другий множник (різниця значень експоненти від приведенного хімічного потенціалу, поділеного на  $kT$ ) відповідає загальному нелінійному виразу для потоку атомів. (У такому виді його записує, наприклад, М. О. Іванов із ІМФ НАНУ). Отже, маємо звичну структуру нерівноважної термодинаміки (сума добутків термодинамічних сил і потоків), але в нелінійній версії. Таким чином, нелінійна модель Мартена та її тривимірне узагальнення ефективно працюють і на самих початкових стадіях дифузії в полі гострих градієнтів концентрації. Як показали вперше наші угорські колеги з Дебрецена, це може призводити до загострення концентраційного профілю замість згладжування [17, 18].

Проведені міркування доводять, що рівняння кінетичного середньо-польового методу можуть призводити лише до мінімізації вільної енергії. Будь-який процес, пов'язаний із подоланням бар'єрів вільної енергії, не може бути описаний цим методом. Щоб змоделювати еволюцію від одного метастабільного стану до іншого або до рівноважного стану, потрібно включати певний шум. У роботі [20] шум введено лише для початкових умов. Ми опишемо нижче альтернативний спосіб введення шуму.

### 7.3. Стохастичний розвиток кінетичного методу середнього поля

У лінійних теоріях нерівноважної термодинаміки шум концентрацій і параметрів порядку, зазвичай, вводиться в рамках підходу Онзагера з використанням флуктуаційно-дисипаційної (ФДТ)-теореми (наприклад, [24, 25]). Однак цей спосіб має ряд обмежень:

(1) підхід Онзагера до локальних атомних потоків не є повністю самоузгодженим: коефіцієнти Онзагера та їхні енергії активації не пов'язані в цьому підході з локальними концентраціями, тому умова стаціонарності ніколи не дасть нелінійне рівняння стану для концентрацій типу (7.8);

(2) флуктуації параметру порядку в стандартному лінійному стохастичному підході вводяться незалежно від флуктуацій концентрацій; на противагу цьому, в підходах Мартена і наших модифікаціях такого підходу порядок не є чимось незалежним – нам не потрібно вводити параметр порядку додатково, оскільки він закладений в унарних імовірностях для вузлів решітки та підрешіток;

(3) нам здається природним вводити флуктуації частот стрибків як справжнє джерело шуму.

Отже, для опису фазових переходів першого роду, які вимагають подолання нуклеаційних бар'єрів, метод КМФ був розширений доданням шуму частот стрибків [11]. На сьогоднішній день зрозуміло, що запропонований нами метод SKMF дуже добре працює для опису преципітації, спінодального розпаду в наночастинках [27], добре описує дифузію мічених атомів у неупорядкованих сплавах, якісно, але не зовсім точно кількісно описує явище кінетики впорядкування за вакансійним механізмом [12]. Можна прогнозувати, що метод повинен добре працювати, коли кореляційні ефекти не є вирішальними, а впливають лише на значення коефіцієнтів.

У цьому параграфі ми застосуємо метод SKMF для моделювання кінетики дифузійного росту і конкуренції проміжних впорядкованих фаз. Метод ґрунтується на чисельному розв'язку наступних рівнянь:

$$\frac{dC_i}{dt} = - \sum_{j=1}^Z \left[ C_i (1 - C_j) (\Gamma_{i,j}^{mean-field} + \delta \Gamma_{i,j}^{Lang}) - C_j (1 - C_i) (\Gamma_{j,i}^{mean-field} + \delta \Gamma_{j,i}^{Lang}) \right], \quad (7.15)$$

де  $\frac{dC_i}{dt}$  – локальний баланс потоку в кожному вузлі тривимірної ґратки,

$C_i$  – концентрація в даному вузлі,  $C_j$  – концентрація в сусідньому вузлі,

а  $Z$  – загальне число найближчих сусідів,  $C_i (1 - C_j)$  – ймовірність того, що вузол  $i$  зайнятий атомом  $A$ , а сусідній вузол  $j$  – атомом  $B$ , тобто

можливий їх обмін між собою,  $\Gamma_{i,j}^{mean-field}$  – ймовірність обміну атомів А і В, які перебувають у вузлах  $i$  та  $j$ , відповідно:

$$\Gamma_{i,j}^{mean-field} = \Gamma_0 e^{-\frac{\overline{E_{i,j}}}{k_B T}}, \quad (7.16)$$

де енергії обчислюються в наближенні середнього поля для двох координаційних сфер  $\overline{E_{i,j}} = (M^I - V^I) \sum_{l=1}^{Z^I=12} C_l + (M^I + V^I) \sum_{n=1}^{Z^I=12} C_n +$

$+ (M^{II} - V^{II}) \sum_{l=1}^{Z^{II}=6} C_l + (M^{II} + V^{II}) \sum_{n=1}^{Z^{II}=6} C_n$ ,  $V_{\alpha,\beta}^{I(II)}(\alpha, \beta = A, B)$  – енергії парної

взаємодії із найближчими (I) і наступними (II) сусідами у відповідних

сферах,  $M^{I(II)} = \frac{V_{AA}^{I(II)} - V_{BB}^{I(II)}}{2}$ ,  $V^{I(II)} = V_{AB}^{I(II)} - \frac{V_{AA}^{I(II)} + V_{BB}^{I(II)}}{2}$ ,

$\Gamma_0 = \mathcal{G} e^{-\frac{-E_0 + Z^I(V_{AB}^I + V_{BB}^I) + Z^{II}(V_{AB}^{II} + V_{BB}^{II})}{k_B T}}$  ( $\mathcal{G}$  – частота спроб,  $E_0$  – енергія сідлової

точки),  $\delta\Gamma_{i,j}^{Lang}$  – шум і є стохастичним значенням, що додається до

частоти стрибків атомів:  $\delta\Gamma_{i,j}^{Lang} = \frac{A_n}{\sqrt{dt}} \sqrt{3}(2random - 1)$ , де  $A_n$  –

амплітуда шуму,  $dt$  – безрозмірний крок по часу.

Якщо змодельована кристалічна фаза має тенденцію до впорядкування, то в нашій моделі немає необхідності спеціально додатково вводити параметр порядку  $\eta$  як локальну функцію вузлів, оскільки в даному методі обчислюється концентрація компонентів (імовірність перебування компонента у вузлі) для кожної підрешітки, якщо вони виникають.

Оскільки ми зазвичай працюємо з різко неоднорідними дифузійними парами, то нам довелося ввести поняття «локального параметру дальнього порядку» [12].

Бінарний ГЦК-сплав із від'ємною енергією змішування в першій координаційній сфері і додатною енергією змішування в другій координаційній сфері має тенденцію до впорядкування типу L1<sub>2</sub> або типу L1<sub>0</sub> в залежності від концентрації. У нашій атомістичній середньопольовій моделі немає потреби вводити окреме поле параметрів порядку і писати для цього поля окремі рівняння типу Ландау-Халатнікова, оскільки локальний параметр порядку може бути завжди розрахований із локальних концентрацій (імовірностей) у кожному вузлі кожної підрешітки. Тут ми маємо дві проблеми:

- наперед невідомо, до якої підрешітки належить конкретний вузол;

- протиріччя між загальним означенням параметру порядку, який вводитьься за означенням для макроскопічного об'єму кристалу,

$$\eta = \frac{p_A^I - \bar{C}_A}{1 - N^I / (N^I + N^{II})} \quad (7.17)$$

і локальним характером новоозначеного локального порядку в контактній зоні зі значними змінами всіх локальних параметрів в нанометричних відстанях.

Наприклад, локальний параметр порядку у фазі структури L12 вводитьься наступним чином:

$$\eta = \max(\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4), \quad (7.18)$$

де

$$\eta_1 = \frac{\frac{C(i) + \frac{(e_2 + e_3)}{4}}{4} - \frac{C(i) + \frac{e}{4}}{4}}{1/4}, \quad \eta_2 = \frac{\frac{C(i) + \frac{(e_1 + e_3)}{4}}{4} - \frac{C(i) + \frac{e}{4}}{4}}{1/4},$$

$$\eta_3 = \frac{\frac{C(i) + \frac{(e_1 + e_2)}{4}}{4} - \frac{C(i) + \frac{e}{4}}{4}}{1/4}, \quad \eta_4 = \frac{-\left(C(i) - \left(\frac{C(i) + \frac{e}{4}}{4}\right)\right)}{3/4}.$$

Тут  $e_1 = \sum_{nn=1}^4 C(nn)$ ,  $e_2 = \sum_{nn=5}^8 C(nn)$ ,  $e_3 = \sum_{nn=9}^{12} C(nn)$ ,  $e = e_1 + e_2 + e_3$ .

Вузли, які входять, наприклад, до суматора  $e_i$ , лежать в одній площині сімейства (100) і належать першій координаційній сфері. Суматору  $e_2$  відповідають чотири найближчих вузли в площині (010), а суматору  $e_3$  в площині (001).

Далі ми вводимо порогове значення порядку, таке, що при  $\eta > \eta_{cr}$  вузол належить впорядкованій проміжній фазі. Ступінь розростання проміжної фази описується як відношення кількості вузлів із значенням порядку вище порогового до загальної кількості вузлів системи:

$$\xi = \frac{\frac{1}{2}(N_x \cdot N_y \cdot N_z) \sum \theta(\eta - \eta_{cr})}{\frac{1}{2}(N_x \cdot N_y \cdot N_z)},$$

де  $\theta(x) \equiv \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$  – функція Хевісайда.

Подібно до методу Монте-Карло, для опису виникнення і росту впорядкованих фаз при взаємній дифузії немає жодної необхідності вводити міжфазні межі, система утворює їх сама. Як побачимо нижче, метод SKMF дає приблизно ті ж самі результати, що й метод Монте-Карло при моделюванні росту проміжних фаз, але SKMF набагато економніший в сенсі машинного часу.

#### 7.4. Термодинаміка сплавів, вибір параметрів та побудова діаграми стану

Ми ввели додатково взаємодії в другій координаційній сфері, щоб зробити модель ближчою до реальності. А саме, без врахування другої координаційної сфери впорядкування у фазі АВ виявилось б фазовим переходом другого роду, концентраційні області гомогенності проміжних фаз виявилися б занадто широкими, а концентраційні інтервали між фазами – занадто вузькими, у порівнянні з реальними діаграмами стану. Отже, ми ввели для початку наступні значення парних енергій взаємодій:  $V_{AA}^I = V_{BB}^I = -10^{-21}$  Дж,  $V_{AB}^I = -3,9 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $V_{AA}^{II} = V_{BB}^{II} = -8,76 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $V_{AB}^{II} = -2 \cdot 10^{-21}$  Дж.

Неважко сконструювати потенціал Гіббса на атом як функцію концентрації для всіх п'яти фаз (трьох проміжних і двох крайніх обмежених твердих розчинів). Для твердих розчинів на базі А і на базі В (фактично, це дві крайні ділянки однієї фази) залежність  $g(C)$  може бути знайдена просто з моделі регулярного твердого розчину, але з додаванням взаємодій із сусідами другої координаційної сфери:

$$g^{disordered} = 6(C_A \cdot V_{AA}^I + C_B \cdot V_{BB}^I) + 3(C_A \cdot V_{AA}^{II} + C_B \cdot V_{BB}^{II}) + 12C_A C_B \cdot V_{mix}^I + 6C_A C_B \cdot V_{mix}^{II} + kT((C_A) \ln(C_A) + (C_B) \ln(C_B)) \quad (7.19)$$

Для частково впорядкованої фази  $L_{12}$  отримуємо в середнь-польовому наближенні (але теж із урахуванням другої координаційної сфери):

$$g^{L_{12}} = 6(C_A \cdot V_{AA}^I + C_B \cdot V_{BB}^I) + 3(C_A \cdot V_{AA}^{II} + C_B \cdot V_{BB}^{II}) + 12C_A C_B \cdot V_{mix}^I + 6C_A C_B \cdot V_{mix}^{II} + \frac{3}{4} \left( V_{mix}^I - \frac{3}{2} V_{mix}^{II} \right) \eta^2 + \frac{kT}{4} \left( \left( C_A - 3\frac{\eta}{4} \right) \ln \left( C_A - 3\frac{\eta}{4} \right) + \left( C_B + 3\frac{\eta}{4} \right) \ln \left( C_B + 3\frac{\eta}{4} \right) + 3 \left( C_B - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( C_B - \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left( C_A + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left( C_A + \frac{\eta}{4} \right) \right) \quad (7.20)$$

Для впорядкованої фази  $L_{10}$  в середнь-польовому наближенні,

$$\begin{aligned}
g^{L_0} = & 6(C_A \cdot V_{AA}^I + C_B \cdot V_{BB}^I) + 3(C_A \cdot V_{AA}^{II} + C_B \cdot V_{BB}^{II}) + \\
& + 12C_A C_B \cdot V_{mix}^I + 6C_A C_B \cdot V_{mix}^{II} + \left( V_{mix}^I - \frac{3}{2} V_{mix}^{II} \right) \eta^2 + \\
& + \frac{kT}{2} \left( \left( C_A + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left( C_A + \frac{\eta}{2} \right) + \left( C_A - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left( C_A - \frac{\eta}{2} \right) \right) \\
& \left( \left( C_B - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left( C_B - \frac{\eta}{2} \right) + \left( C_B + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left( C_B + \frac{\eta}{2} \right) \right)
\end{aligned} \tag{7.21}$$

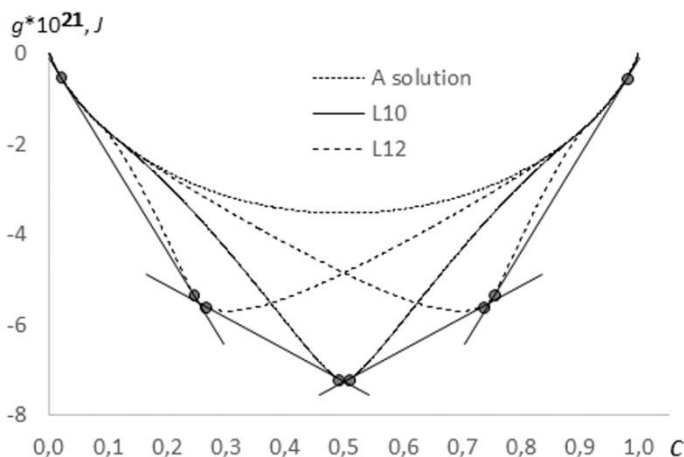


Рис. 7.2. Концентраційні залежності потенціалу Гіббса на атом та спільні дотичні для базових твердих розчинів і проміжних фаз в ГЦК сплаві А-В в наближенні середнього поля. Параметри:  $V_{AA}^I = V_{BB}^I = -10 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $V_{AB}^I = -3,9 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $V_{AA}^{II} = V_{BB}^{II} = -8,76 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $V_{AB}^{II} = -2 \cdot 10^{-21}$  Дж.

На Рис. 7.2 зображені концентраційні залежності потенціалу Гіббса для твердого розчину АВ, розраховані згідно з рівняння (7.19) і для трьох проміжних фаз  $A_3B$ , АВ,  $AB_3$ , розраховані згідно з рівняння (7.20) – (7.21) з мінімізацією по параметру порядку в наближенні середнього поля при кожній фіксованій концентрації.

Відповідно, на Рис. 7.3 зображений зріз діаграми станів системи АВ для певного температурного інтервалу, розрахований методом спільних дотичних.

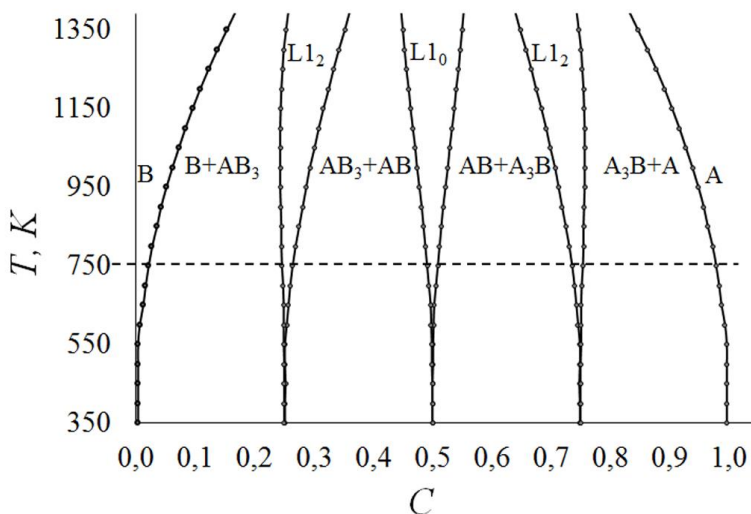


Рис. 7.3. Температурні залежності граничних концентрацій базових та проміжних упорядкованих фаз, розраховані в наближенні середнього поля.

Параметри:  $V_{AA}^I = V_{BB}^I = -10^{-21}$  Дж,  $V_{AB}^I = -3,9 \cdot 10^{-21}$  Дж,  
 $V_{AA}^{II} = V_{BB}^{II} = -8,76 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $V_{AB}^{II} = -2 \cdot 10^{-21}$  Дж.

## 7.5. Ріст однієї проміжної фази в парі А-АВ

### 7.5.1. Моделювання утворення і росту одиночної фази методом SKMF

#### 7.5.1.1. Моделювання утворення і росту фази А<sub>3</sub>В методом SKMF

Для початку ми застосували описану вище модель до дифузійної пари «А – впорядкована фаза АВ». Виявилось, що такий підхід цілком адекватно відтворює реакційну дифузію, включаючи перепади концентрацій між фазами та концентраційне плато всередині проміжної фази, що росте. Характерний профіль концентрацій, усереднених по площинах, перпендикулярних градієнту концентрацій, показано на Рис. 7.4. Два плато на Рис. 7.4 відповідають прошаркам проміжної фази А<sub>3</sub>В, що росте. Два плато замість одного маємо внаслідок періодичних граничних умов.

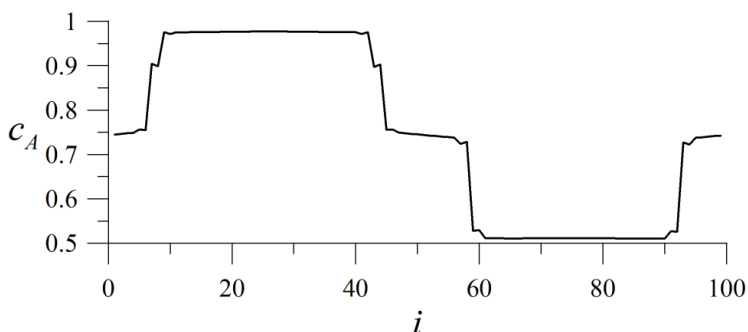


Рис. 7.4. Профіль концентрацій, усереднених по площинах, перпендикулярних градієнту концентрацій в деякий проміжний момент часу – пара А-АВ ( $i$  – номер атомної площини).

Грубо кажучи, об'єм впорядкованої фази можна характеризувати просто шириною плато, якщо всі фази залишаються плоскопаралельними прошарками – див. Рис. 7.5б. Однак, принаймні на початкових стадіях, фаза може розростатись в усі боки від певного острівця (зародка). Тому більш коректно характеризувати «кількість» фази, що зростає, кількістю вузлів, які характеризуються локальним параметром порядку більшим за певне порогове значення. Ми визначали об'єм нової фази як відношення кількості вузлів із запороговим порядком до загальної кількості вузлів,

$$\xi = \frac{\frac{1}{2}(N_x \cdot N_y \cdot N_z)}{\sum_1 \theta(\eta - \eta_{cr})} \Big/ \left( \frac{1}{2} N_x \cdot N_y \cdot N_z \right) \quad \text{Локальний порядок ми}$$

визначали згідно з формулою (7.18), а пороговим значенням вибрали  $\eta_{cr} = 0,85$ . Оскільки ми очікували, принаймні для далеких стадій росту, параболічний закон, то обчислювали **квадрат** кількості вузлів із параметром порядку вище порогового як функцію від часу. Такі залежності для різних температур приведені на Рис. 7.5а.



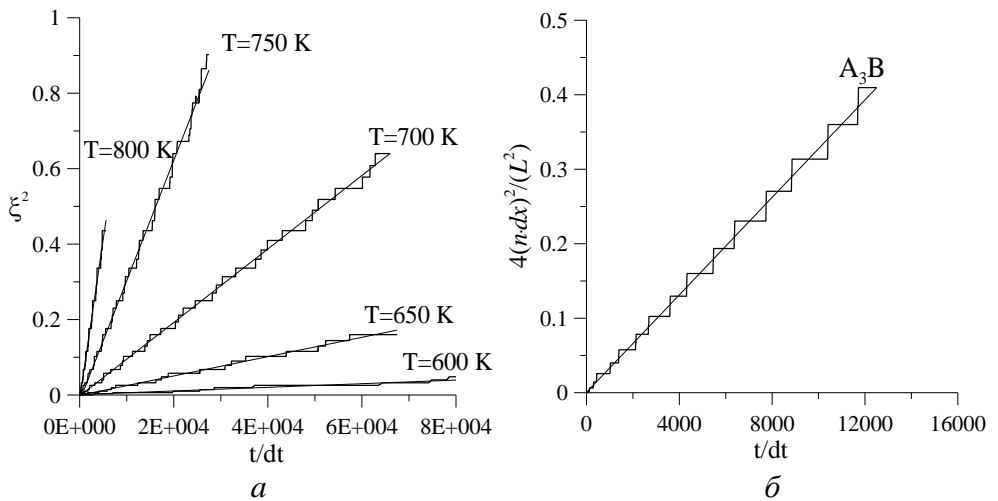


Рис. 7.5. Параболічний закон росту фази  $A_3B$ :

- (а) квадрат відносної кількості вузлів із параметром порядку вище порогового ( $\eta \geq \eta_{cr} = 0,85$ ) як функція часу,
- (б) квадрат відношення кількості площин із середньою концентрацією в межах області гомогенності фази до загальної кількості площин у парі як функція кількості кроків по часу, при температурі 750 К.

На порівняно далеких стадіях росту проміжної фази ми, дійсно, спостерігаємо наближено параболічний закон росту, але цей ріст насправді (при дрібному масштабі часу) виглядає як послідовність невеликих плато і сходинок. У нашій моделі це пов'язано із квазіодновимірним характером задачі, коли локальний параметр порядку приблизно однаково наростає в усіх вузлах однієї площини й приблизно одночасно досягає порогового значення, коли і відбувається стрибок (сходинка). Ми розтлумачуємо причину сходинок, оскільки стрибкоподібний характер залежності може наводити на думку про механізм Странського-Крастанова (утворення та латеральне розростання двовимірних острівців), однак у нашому випадку такого розростання ми не спостерігали. Після усереднення кінетика росту для квадрату відносної кількості фази описується формулою:

$$\xi_{A_3B}^2 = k_{A_3B} \frac{t}{dt} . \quad (7.22)$$

При цьому константа параболічного росту, як виявилось, залежить від температури за законом Арреніуса, тобто логарифм цієї величини лінійно залежить від оберненої температури (див. Рис. 7.6):

$$\ln(k_{A_3B}(T)) = -Q_{A_3B} \cdot \frac{1}{T} + const . \quad (7.23)$$

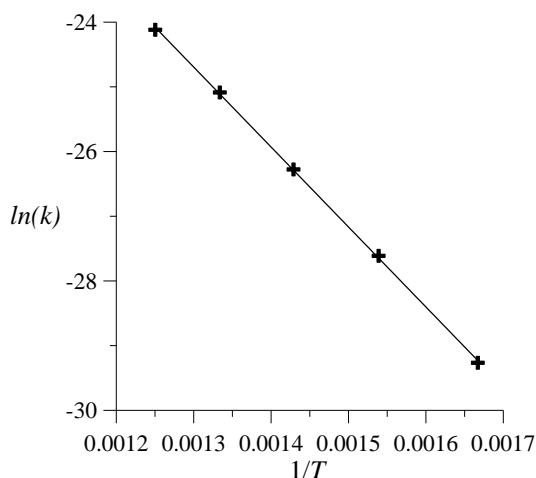


Рис. 7.6. Залежність логарифму константи  $k_{A_3B}$  параболічного росту від оберненої температури.

Апроксимація прямою  $\ln(k) = 12360 \frac{1}{T} - 8.6$

### 7.5.1.2. Моделювання утворення і росту фази АВ у парі АзВ-АВ<sub>3</sub> методом SKMF

Продовжимо вивчати ріст однієї проміжної фази на прикладі фази АВ, яка утворюється між двома вихідними фазами А<sub>3</sub>В та АВ<sub>3</sub>. Як і раніше, характерний концентраційний профіль фази АВ, що росте між фазами А<sub>3</sub>В та АВ<sub>3</sub>, чітко показує плато, які відповідають прошарку нової фази (див. Рис 7а). Але на одному з них присутній пік.

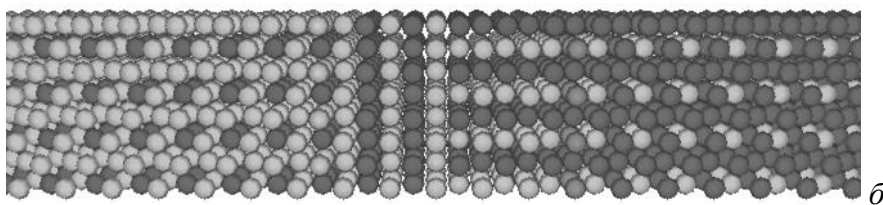
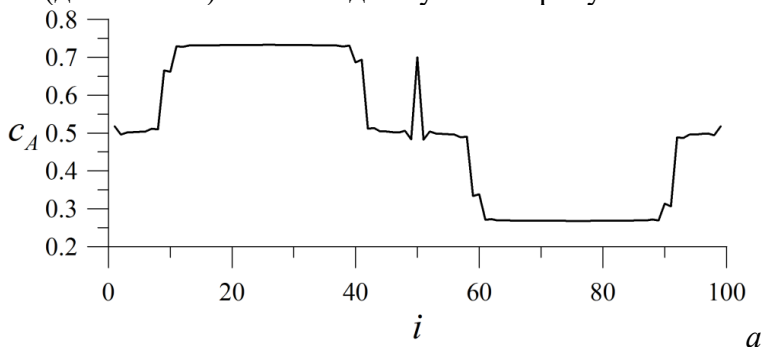


Рис. 7.7. Концентраційний профіль при рості проміжної фази АВ.

Як видно з Рис. 7.7б, цей пік відповідає границі антифазних доменів фази АВ. Як і вище, ріст фази АВ в середньому підкоряється параболічному закону  $\xi^2 = k \frac{t}{dt}$  (Рис. 7.8).

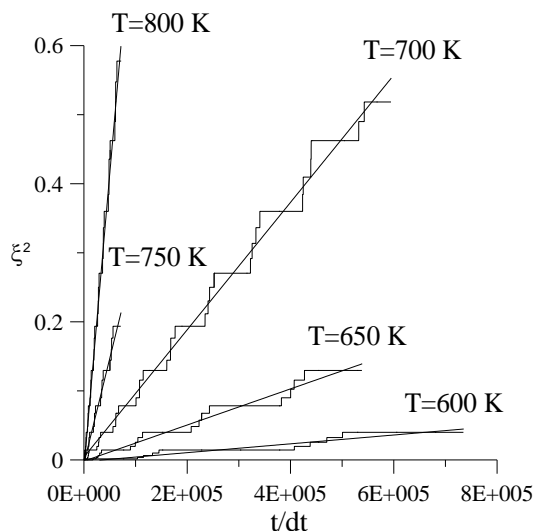


Рис. 7.8. Квадрат відносної кількості вузлів фази АВ із параметром порядку вище порогового як функція часу.

При цьому константа швидкості росту залежить від температури за законом Арреніуса (Рис. 7.9).

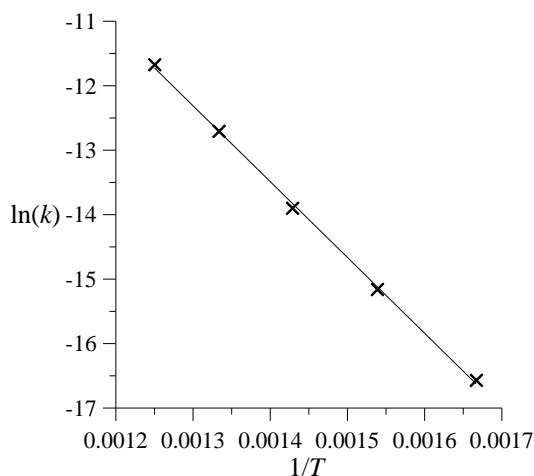


Рис. 7.9. Залежність логарифму константи параболічного росту від оберненої температури.

Апроксимація прямою  $\ln(k) = -11761.55 \frac{1}{T} + 2.98$ .

## 7.5.2. Аналітичний розв'язок для задачі росту одиночної проміжної фази

### 7.5.2.1. Аналітичний розв'язок для росту фази А<sub>3</sub>В

Якщо нехтувати розчинністю А в В і В в А, то кінетика руху міжфазних меж фази А<sub>3</sub>В описується рівняннями, записаними ще у розділі 2:

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{4} - 0\right) \frac{dx_L}{dt} = -\frac{\tilde{D}\Delta C}{\Delta x} \Rightarrow \frac{dx_L}{dt} = -4 \frac{\tilde{D}\Delta C}{\Delta x} \\ \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\right) \frac{dx_R}{dt} = +\frac{\tilde{D}\Delta C}{\Delta x} \Rightarrow \frac{dx_R}{dt} = +4 \frac{\tilde{D}\Delta C}{\Delta x} \end{cases} \Rightarrow \Delta x^2 = 16(\tilde{D}\Delta C)^{A_3B} t \quad (7.24)$$

У випадку росту плоско-паралельних прошарків проміжної фази, її відносна кількість у дифузійній парі із періодичними граничними умовами рівна  $\xi = 2 \frac{\Delta x}{L}$ , тобто

$$\xi^2 = 4 \frac{\Delta x^2}{L^2} = \frac{64dt}{L^2} (\tilde{D}\Delta C)^{A_3B} \frac{t}{dt}. \quad (7.25)$$

Формула (7.25) є теоретичним передбаченням при нехтуванні розчинністю А в В та В в А. З іншого боку, згідно з пунктом 7.5.1,

$\xi^2 = k_1^{A_3B} \frac{t}{dt}$ . Отже, можна очікувати, що

$$k_1^{A_3B} = (\tilde{D}\Delta C)^{A_3B} \frac{64dt}{L^2}. \quad (7.26)$$

Із рівняння (7.26) можна оцінити інтегральний коефіцієнт Вагнера фази А<sub>3</sub>В:

$$(\tilde{D}\Delta C)^{A_3B} = k_1^{A_3B} \frac{L^2}{64dt}, \quad (7.27)$$

$$\frac{(N_x)^2 dX^2}{64dt} k = \frac{10^4 \cdot (1.25 \cdot 10^{-10})^2}{64 \cdot 10^{-9}} \cdot 3.19 \cdot 10^{-5} = 7.8 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}.$$

(Результати прямого обчислення представлено в пункті 7.5.4)

### 7.5.2.2. Аналітичний розв'язок для росту фази АВ

Згідно з рівняннями руху міжфазних меж закон росту фази АВ:

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\right) \frac{dx_L}{dt} = -\frac{\tilde{D}\Delta c}{\Delta x} \\ \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{2}\right) \frac{dx_R}{dt} = +\frac{\tilde{D}\Delta c}{\Delta x} \end{cases} \Rightarrow \Delta x^2 = 16(\tilde{D}\Delta C)^{AB} t. \quad (7.28)$$

Наше передбачення константи параболічного росту для частки об'єму нової фази визначається формулою:

$$k_1^{AB} = (\tilde{D}\Delta c)^{AB} \frac{64dt}{L^2}. \quad (7.29)$$

Із рівняння (7.26) можна оцінити інтегральний коефіцієнт Вагнера фази АВ:

$$(\tilde{D}\Delta c)^{AB} = k_1^{AB} \frac{L^2}{64dt}, \quad (7.30)$$

$$\frac{(N_x)^2 dX^2}{64dt} k_1^{AB} = 7.4 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Як показано нижче в пункті 7.5.4, пряме визначення інтегрального коефіцієнта Вагнера для цієї фази дає  $\tilde{D}\Delta c = 7.8 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ . Отже, метод SKMF цілком сумісний із феноменологічною теорією.

Для перевірки наших передбачень необхідно незалежним чином обчислити Вагнерівський коефіцієнт дифузії  $\tilde{D}\Delta c$ . Для цього коефіцієнт взаємної дифузії ми визначаємо за методом Матано із спеціально сконструйованої дифузійної пари в межах інтервалу гомогенності проміжної фази. А ширину інтервалу гомогенності можна визначити двома способами:

- 1) з правила спільних дотичних (параграф 2.2);
- 2) методом дифузійних пар.

### 7.5.3. Визначення ширини інтервалу гомогенності фази із аналізу дифузійних пар

Оскільки ми не були впевнені, що кінетичний метод середнього поля дає рівноважні концентрації на границях, то вирішили незалежним чином знайти граничні концентрації фази А<sub>3</sub>В методом дифузійних пар. Для цього моделювали взаємну дифузії у парі «чистий А – стехіометричний А<sub>3</sub>В», поки не сформувалися рівноважні концентраційні сходи. Одне плато цієї сходи відповідає граничній розчинності В в А, а друге плато – максимально можливій концентрації компонента А у фазі А<sub>3</sub>В при заданій температурі. Сконструювавши іншу пару А<sub>3</sub>В–АВ, ми подібним чином можемо визначити мінімальну концентрацію А в фазі А<sub>3</sub>В у контакті з фазою АВ.

Аналогічно було визначено граничні концентрації для фаз АВ і АВ<sub>3</sub>. Результати для довільно вибраної температури (750 К) наведено у Таблиці 7.1.

Таблиця 7.1.

Порівняння граничних концентрацій (мольних часток компонента А), отриманих двома методами – дифузійної пари і за правилом спільної дотичної при температурі 750 К.

Для кожної фази концентраційний інтервал представлений двома граничними концентраціями –  $C_L$  (ближче до В) і  $C_R$  (ближче до А)

Фаза	В(А)	АВ <sub>3</sub>			АВ		
Мольна частка А		$C_L$	$C_R$	$C_R - C_L$	$C_L$	$C_R$	$C_R - C_L$
Метод дифузійної пари	0,022	0,246	0,263	0,017	0,488	0,512	0,024
Правило спільної дотичної	0,021	0,246	0,264	0,018	0,491	0,509	0,018
Фаза		А <sub>3</sub> В			А(В)		
Мольна частка А		$C_L$	$C_R$	$C_R - C_L$			
Метод дифузійної пари		0,737	0,754	0,017	0,978		
Правило спільної дотичної		0,736	0,754	0,018	0,979		

#### 7.5.4. Визначення коефіцієнту взаємної дифузії методом Матано у проміжній фазі

Кінетика росту фази і її конкурентоздатність визначається не просто коефіцієнтом взаємної дифузії, а інтегральним коефіцієнтом Вагнера (див. Розділ 3)

$$D_W = \bar{D} \cdot \Delta C = \int_{C_L}^{C_R} \tilde{D}(C) dC, \quad (7.31)$$

де  $(C_L, C_R)$  – рівноважний інтервал існування фази. Якщо ми створимо дифузійну пару із двох половинок із початковими концентраціями на краях цього інтервалу –  $C_L, C_R$ , ми зможемо застосувати метод Матано:

$$\tilde{D}(C) = -\frac{1}{2t} \frac{dc}{dx} \Big|_C \int_{C_L}^C (x - x_M) dc, \quad x_M = \frac{\int_{C_L}^{C_R} x dC}{C_R - C_L}. \quad (7.32)$$

Щоб розрахувати інтегральний коефіцієнт Вагнера, необхідно проінтегрувати рівняння (7.32) по всьому концентраційному інтервалу:

$$D_W \equiv \int_{C_L}^{C_R} \tilde{D}(C) dC = \frac{1}{2t} \int_{x_L}^{x_R} dx \int_{C_L}^{C(x)} (x_M - x(c')) dc'. \quad (7.33)$$

В дискретній формі для чисельних розрахунків це означає:

$$D_W = \frac{(dx)^2}{2t} \sum_{i=iL}^{iR-1} \sum_{j=iL}^{i+1} (iM - j)(C[j+1] - C[j]), \quad (7.34)$$

тут  $dx = x[i+1] - x[i]$ ,  $iM \equiv \sum_{i=iL}^{iR-1} i \cdot (C[i+1] - C[i]) / (C_R - C_L)$ .

Щоб уникнути спотворення результатів одночасним процесом впорядкування, початкові унарні імовірності на підрешітках краще вибрати з урахуванням рівноважного параметру порядку при даній температурі та концентрації (щоб мінімізувати час релаксації порядку до рівноваги під час взаємної дифузії).

Ми взяли для підрешітки меншості (підрешітки вершин):  $C(i) = C_L - 3\eta_0/4$ , при  $iL \leq i < (iL + iR)/2$  і  $C(i) = C_R - 3\eta_0/4$ , при  $(iL + iR)/2 \leq i < iR$ . Для підрешітки більшості (підрешітки центрів граней):  $C(i) = C_L + \eta_0/4$ , при  $iL \leq i < (iL + iR)/2$  і  $C(i) = C_R + \eta_0/4$ , при  $(iL + iR)/2 \leq i < iR$ .

Ми змоделювали три дифузійні пари з крайніми концентраціями для кожної проміжної фази з Таблиці 7.1:  $A_3B$  (0.737 – 0.754),  $AB$  (0.488 – 0.512) і  $AB_3$  (0.246 – 0.263) при 750 К. Розрахунки за алгоритмом (7.33) дали наступні значення інтегральних коефіцієнтів Вагнера:

$$D_W(A_3B) = 7.0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}, \quad D_W(AB) = 7.8 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_W(AB_3) = 7.0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Вони добре узгоджуються з оцінками цих самих величин із кінетики росту одиночних фаз у відповідних інкрементальних дифузійних парах (див. (7.27), (7.30)).

## 7.6. Ріст і конкуренція фаз в інкрементальній парі А-АВз

### 7.6.1. Визначення кінетики одночасного росту фаз на далекій стадії при $M=0$

Перейдемо до фізично цікавішого випадку одночасного росту та конкуренції двох проміжних фаз. При заданих симетричних енергетичних параметрах ріст обох фаз виявляється майже однаковим при кожній температурі (Рис. 7.10). Тобто відповідна енергія активації теж практично однакова в обох фаз.

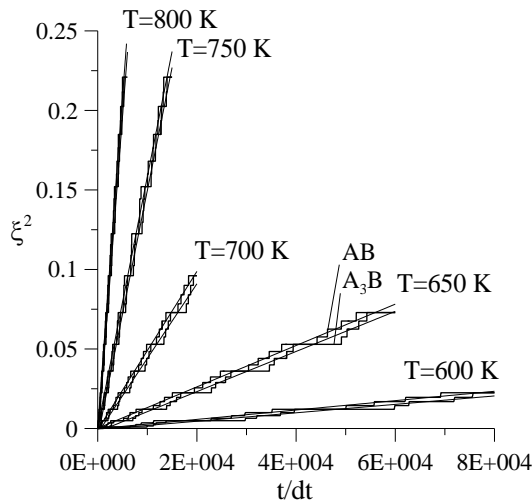


Рис. 7.10. Квадрат відносної кількості вузлів із параметром порядку, вищим порогового, як функція часу для двох фаз, які ростуть одночасно.

### 7.6.2. Вплив дифузійної асиметрії на конкуренцію фаз АзВ та АВ на далеких стадіях

На цьому етапі корисно ввести ще один регулюючий параметр, який був вперше детально описаний угорськими колегами [16, 17]. А саме – дифузійну асиметрію ( $M$ ), пов'язану із різницею енергій взаємодій  $V_{AA}$  і  $V_{BB}$ :

$$\tilde{M} \equiv 2M/kT = (V_{AA}^I - V_{BB}^I)/kT. \quad (7.35)$$

Ми будемо досліджувати асиметрію лише для першої координаційної сфери, не змінюючи параметри другої координаційної сфери. При фіксованому  $V_{AB}$ , ми симетрично змінювали  $V_{AA}$  і  $V_{BB}$  в протилежні сторони. Тобто не змінюючи енергію змішування, змінювали параметр дифузійної асиметрії. Фізично наявність асиметрії означає, що один із компонентів із меншим за модулем значенням  $V_{AA}$  є



легкоплавким і демонструє швидку самодифузію. А інший компонент із більшим за модулем значенням енергії  $V_{BB}$  є тугоплавким і демонструє повільну дифузію. Враховуючи переважну дифузію А по підрешітці більшості у фазі  $A_3B$ , можна очікувати, що зміна дифузійної рухливості В не повинна сильно впливати на дифузійну проникність  $\tilde{D}\Delta C$  і, відповідно, на конкурентоздатність фази  $A_3B$ , але може суттєво вплинути на  $\tilde{D}\Delta C$  і на конкурентоздатність фази АВ. Графік залежності констант параболічного росту від параметра асиметрії  $M$  у першій координатній сфері наведено на Рис. 7.11.

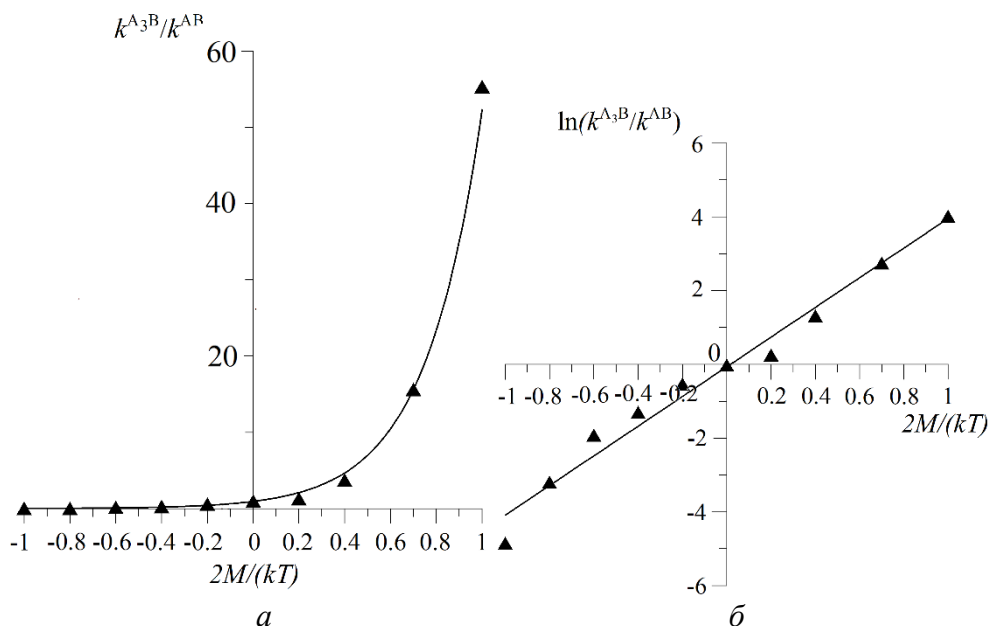


Рис. 7.11. Залежність відношення констант параболічного росту для фаз  $A_3B$  та АВ та її експоненційна апроксимація (а) і залежність логарифму відношення констант параболічного росту для фаз  $A_3B$  та АВ та її лінійна апроксимація (б).

Рівняння апроксмації  $\ln(k^{A_3B}/k^{AB}) = 4.02(2M/kT) - 0.067$ ,  $T=750$  К

Залежність виявилась експоненційною і сильно зростаючою при додатних  $M$ :

$$k^{A_3B} / k^{AB} \approx \exp(4\tilde{M}) = \exp\left(4 \frac{V_{AA}^I - V_{BB}^I}{kT}\right). \quad (7.36)$$

### 7.6.3. Пригнічення фази $A_3B$ на початковій стадії за рахунок дифузійної асиметрії

Вплив дифузійної асиметрії особливо яскраво видно на початкових фазах реакційної дифузії, коли ріст деяких фаз пригнічується, а не просто гальмується. На Рис. 7.12 ми бачимо помітну затримку утворення фази  $A_3B$  на фоні фази  $AB$ . Час цієї затримки, як виявляється, експоненційно залежить від параметра асиметрії (Рис. 7.13).

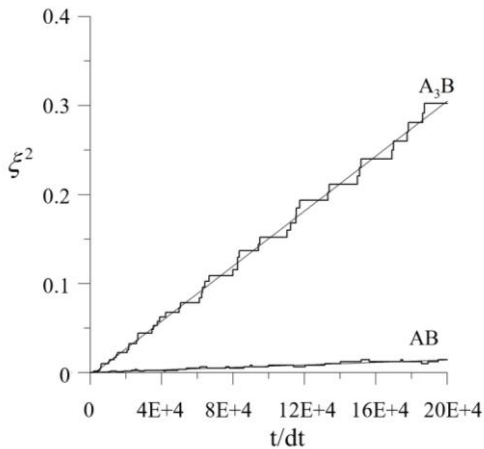


Рис. 7.12. Утворення та ріст фаз  $A_3B$  та  $AB$  при  $T=750$ ,  $M=0,7$ .

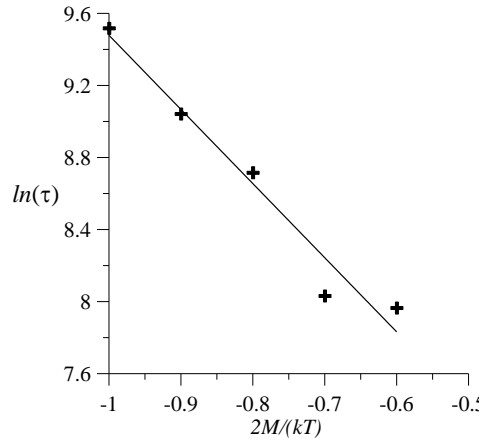


Рис. 7.13. Залежність часу затримки утворення фази  $A_3B$  від параметра асиметрії. Апроксимація прямою  $\ln(\tau) = -4.12(2M/kT) + 5.36$ .

Звіримо результати комп'ютерного експерименту з існуючими теоріями росту фаз. Почнемо із далеких стадій.

### 7.6.4. Аналітична модель конкуренції фаз на далекій стадії та її порівняння з результатами SKMF

При нехтуванні розчинністю  $A$  в  $B$  та  $B$  в  $A$  концентраційний профіль має вигляд, зображений на Рис. 7.14.

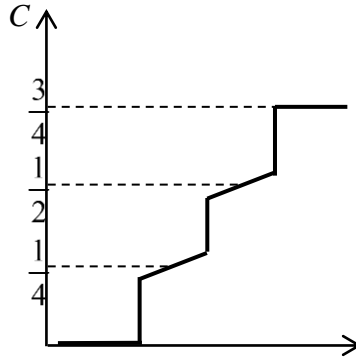


Рис. 7.14. Концентраційний профіль при рості проміжних фаз  $A_3B$  та  $AB$ .

Рівняння для руху трьох міжфазних меж легко дають рівняння для росту самих фаз:

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{4} - 0\right) \frac{dx_{21}}{dt} = -\frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} \\ \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\right) \frac{dx_{12}}{dt} = \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} - \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \\ \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{2}\right) \frac{dx_{23}}{dt} = \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d\Delta x_1}{dt} = 8 \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} - 4 \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \\ \frac{d\Delta x_2}{dt} = -4 \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} + 8 \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \end{cases}.$$

Ці рівняння мають параболічний розв'язок:

$$\begin{aligned} \Delta x_1 &= \beta_1 \sqrt{t}, \quad \Delta x_2 = \beta_2 \sqrt{t}, \quad D_i \Delta c_i \equiv D_{wi}, \\ \frac{\beta_1}{\beta_2} &= \frac{\left(\frac{D_{w1}}{D_{w2}} - 1\right) \pm \sqrt{\left(\frac{D_{w1}}{D_{w2}} - 1\right)^2 + 16 \frac{D_{w1}}{D_{w2}}}}{4} \equiv z, \quad (7.37) \\ \beta_1 &= \sqrt{16 D_{w1} - 8 D_{w2} z}, \quad \beta_2 = \sqrt{16 D_{w2} - 8 D_{w1} z}. \end{aligned}$$

## 7.6.5. Порівняння аналітики та моделі

### 7.6.5.1. Симетричний випадок ( $M=0$ )

Порівняємо аналітичні результати пункту 7.6.4 з отриманими за допомогою комп'ютерної моделі. У нас  $\beta_1$  це фаза  $A_3B$ , а  $\beta_2$  –  $AB$ . Згідно параграфом 7.4,  $D_{w1} = 7.0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{w2} = 7.8 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ . Підставимо дані у формулу (7.35), отримаємо:

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\left(\frac{1.2}{1.1} - 1\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1.2}{1.1} - 1\right)^2 + 16 \frac{1.2}{1.1}}}{4} = \frac{(0.091) \pm \sqrt{0.008281 + 17.456}}{4} = 1.068$$

Згідно з Рис. 7.11а значення відношення  $\frac{\beta_1}{\beta_2} \equiv \frac{k^{A_3B}}{k^{AB}}$  дорівнює 0.98.

### 7.6.5.2. Асиметричний випадок ( $M \neq 0$ )

Спробуємо зрозуміти, принаймні, на якісному рівні походження емпіричного закону (7.36). Порівняємо енергетику обмінів А–В в ідеально стехіометричній фазі  $A_3B$  зі структурою  $L_{12}$  і в ідеально стехіометричній фазі  $AB$  із структурою  $L_{10}$ . Розглянемо лише енергії взаємодії в межах першої координаційної сфери (оскільки в нашому моделюванні ми змінювали параметри лише для першої сфери). Тоді енергетичний бар'єр для обміну А–В в ідеальній структурі  $L_{12}$  визначається так:

$$\begin{aligned} Q(A_3B) &= E^s - (E_A[i] + E_B[in]) \approx E^s - ((8V_{AA} + 4V_{AB}) + (12V_{BA})) = \\ &= E^s - (8V_{AA} + 16V_{AB}) \end{aligned}$$

Енергетичний бар'єр для обміну А–В в ідеальній структурі  $L_{10}$  визначається так:

$$\begin{aligned} Q(AB) &= E^s - (E_A[i] + E_B[in]) \approx E^s - ((4V_{AA} + 8V_{AB}) + (4V_{BB} + 8V_{BA})) = \\ &= E^s - (4V_{AA} + 16V_{AB} + 4V_{BB}) \end{aligned}$$

Тоді

$$Q(A_3B) - Q(AB) \approx -(8V_{AA} + 16V_{AB}) + (4V_{AA} + 16V_{AB} + 4V_{BB}) = -4(V_{AA} - V_{BB}).$$

Отже, в сильно асиметричному випадку:

$$\frac{k(A_3B)}{k(AB)} \approx \frac{D_{w1}}{D_{w2}} \approx \exp\left(-\frac{Q(A_3B) - Q(AB)}{kT}\right) \approx \exp\left(4 \frac{V_{AA} - V_{BB}}{kT}\right) = \exp(4\tilde{M}).$$

Це співвідношення добре узгоджується з рівністю (7.36).

## 7.7. Ріст і конкуренція трьох фаз у парі А–В

Концентраційний профіль для даного випадку має вигляд, зображений на Рис. 7.15.

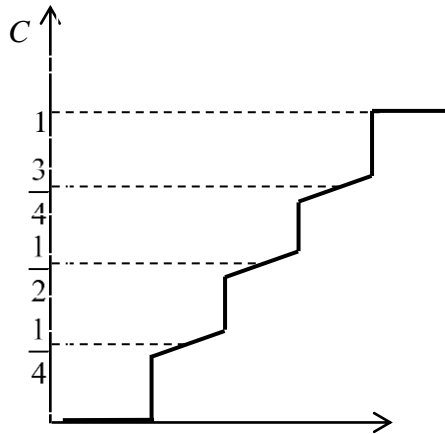


Рис. 7.15. Концентраційний профіль при рості проміжних фаз  $A_3B$ ,  $AB$  та  $AB_3$ .

Тепер ми маємо рівняння для руху чотирьох міжфазних меж, які дають рівняння для росту самих фаз:

$$\begin{cases} \left( \frac{1}{4} - 0 \right) \frac{dx_{21}}{dt} = -\frac{d_1}{\Delta x_1} \\ \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \right) \frac{dx_{12}}{dt} = \frac{d_1}{\Delta x_1} - \frac{d_2}{\Delta x_2} \\ \left( \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \right) \frac{dx_{23}}{dt} = \frac{d_2}{\Delta x_2} - \frac{d_3}{\Delta x_3} \\ \left( 1 - \frac{3}{4} \right) \frac{dx_{3\beta}}{dt} = \frac{d_3}{\Delta x_3} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d\Delta x_1}{dt} = 8 \frac{d_1}{\Delta x_1} - 4 \frac{d_2}{\Delta x_2} \\ \frac{d\Delta x_2}{dt} = -4 \frac{d_1}{\Delta x_1} + 8 \frac{d_2}{\Delta x_2} - 4 \frac{d_3}{\Delta x_3} \\ \frac{d\Delta x_3}{dt} = -4 \frac{d_2}{\Delta x_2} + 8 \frac{d_3}{\Delta x_3} \end{cases}$$

Якщо  $M = 0$ , то  $d_3 = d_1 \Rightarrow \Delta x_3 = \Delta x_1$ , тому

$$\begin{cases} \frac{d\Delta x_1}{dt} = 8 \frac{d_1}{\Delta x_1} - 4 \frac{d_2}{\Delta x_2} \\ \frac{d\Delta x_2}{dt} = -8 \frac{d_1}{\Delta x_1} + 8 \frac{d_2}{\Delta x_2} \end{cases}$$

Параболічний розв'язок цієї системи рівнянь дає наступний прогноз для відношення констант параболічного росту при  $M=0$ :

$$\frac{\Delta x_2}{\Delta x_1} = -\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{d_2}{d_1} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{d_2}{d_1} \right)^2 + \frac{d_2}{d_1}}. \text{ Зокрема, при } \frac{d_2}{d_1} = 1 \text{ це дає}$$

$$\frac{\Delta x_2}{\Delta x_1} \approx 0.78.$$

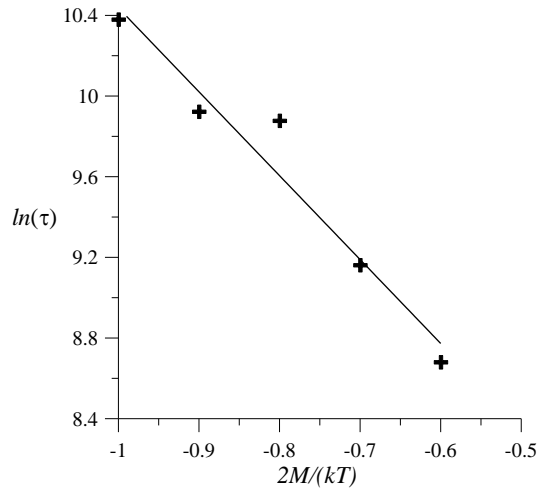


Рис. 7.16. Залежність часу затримки утворення фази АВ від параметра асиметрії.  
Апроксимація прямою  $\ln(\tau) = -4.16(2M/kT) + 6.28$ .

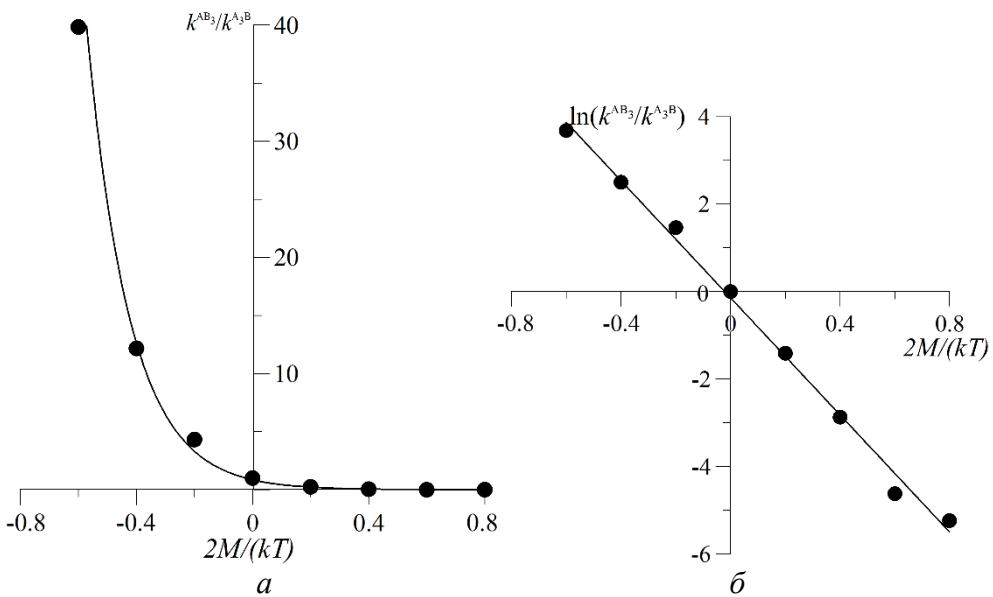


Рис. 7.17. Залежність відношення констант параболічного росту для фаз АВ<sub>3</sub> та А<sub>3</sub>В та її експоненційна апроксимація (а) і залежність логарифму відношення констант параболічного росту для фаз АВ<sub>3</sub> та А<sub>3</sub>В та її лінійна апроксимація (а).

Рівняння апроксимації  $\ln(k^{AB_3}/k^{A_3B}) = -6.7(2M/kT) - 0.14$ .

Як і для випадку росту та конкуренції двох фаз (див. пункт 7.6.3), вплив дифузійної асиметрії яскраво видно на початкових стадіях реакційної дифузії. Для випадку трьох фаз відбувається помітна затримка утворення фази АВ. Час цієї затримки також експоненційно залежить від параметра асиметрії (Рис. 7.16).

Графік залежності констант параболічного росту від параметра асиметрії  $M$  у першій координаційній сфері наведено на Рис. 7.17.

## Висновки до розділу 7

1. Середньо-польова нелінійна кінетична модель Мартена та її тривимірна модифікація можуть призводити лише до зниження вільної енергії до мінімуму в рівновазі. Доведення цієї властивості має структуру, схожу на доведення Н-теорема Больцмана. Таким чином, метод КМФ не може бути прямо застосований до кінетики фазових перетворень першого роду з подоланням нуклеаційного бар'єру.

2. Додавання шуму частоти (замість безпосереднього шуму концентрацій) і перехід до SKMF виправляє цей недолік і дає раціональний спосіб моделювання фазових переходів першого роду.

3. Модель SKMF дозволяє моделювати (навіть при обмежених машинних ресурсах) утворення, ріст, впорядкування і конкуренцію однієї, двох і трьох проміжних фаз у процесі реакційної дифузії. Для цього бажано враховувати міжатомні взаємодії в двох координаційних сферах із протилежними знаками енергій змішування (мінус у першій та плюс у другій).

4. Результати моделювання методом SKMF повністю корелюють із феноменологічною теорією реакційної дифузії на стадії росту. Більше того, цей метод прогнозує тимчасове пригнічення деяких фаз та експоненційний вплив параметра дифузійної взаємодії на час пригнічення фаз.

---

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 7:

1. U. Gösele, K. N. Tu, *Journal of Applied Physics*, 53.4: 3252 (1982).
2. V. I. Dybkov, *Reaction diffusion and solid state chemical kinetics: handbook* (Enfield, NH: Trans Tech Publ: 2010).
3. A. M. Gusak, K. P. Gurov, *Fizika metallor i metallovedenie*, 53.5: 842 (1982).
4. P. J. Desre, A. R. Yavari, *Physical review letters*, 64.13: 1533 (1990).
5. A. M. Gusak, *Ukrayinskiy fizichniy zhurnal*, 5: 725 (1990).
6. F. Hodaj, A. M. Gusak, P. J. Desre, *Philosophical Magazine A*, 77.6: 1471 (1998).

7. A. M. Gusak, F. Hodaj, A. O. Bogatyrev, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13.12: 2767 (2001).
8. F. Hodaj, A. M. Gusak, *Acta materialia*, 52.14: 4305 (2004).
9. A. Portavoce, G. Tréglia, *Physical Review B*, 82(20): 205431 (2010).
10. F. Soisson, G. Martin, *Physical Review B*, 62(1): 203 (2000).
11. Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpachuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak, *Computer Physics Communications*, 204: 31 (2016).
12. V. N. Bezpachuk, R. Kozubsky, A. M. Gusak, *Usp. Fiz. Met.*, 18: 205 (2017).
13. V. M. Bezpachuk, M. O. Pasichnyy, A. M. Gusak, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 38(9): 1135 (2016).
14. V. M. Bezpachuk, D. S. Rusenko, A. M. Gusak, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 39(7): 865 (2017).
15. V. Bezpachuk, R. Abdank-Kozubski, M. Pasichnyy, A. Gusak, *Defect and Diffusion Forum*, 383: 59 (2018).
16. G. Martin, *Phys. Rev. B.*, 41: 2279 (1990).
17. Z. Erdélyi, I. A. Szabó, D. L. Beke, *Physical review letters*, 89(16): 165901 (2002).
18. Z. Erdélyi, M. Sladeczek, L. M. Stadler, I. Zizak, G. A. Langer, M. Kis-Varga, B. Sepiol, *Science*, 306(5703): 1913 (2004).
19. Z. Erdélyi, D. L. Beke, A. Taranovskyy, *Applied Physics Letters*, 92(13): 133110 (2008).
20. N. V. Storozhuk, K. V. Sopiga, A. M. Gusak, *Philosophical Magazine*, 93(16): 1999 (2013).
21. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, *Metal Physics and Advanced Technologies*, 11: in press (2018).
22. Безпальчук, В. М. Моделі твердофазних реакцій - від молекулярної динаміки до середньо-польового кінетичного методу: монографія / В. М. Безпальчук, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак; МОН України, ЧНУ ім. Б. Хмельницького. - Черкаси: Гордієнко Є. І., 2017. - 148 с.
23. Khachaturyan, Armen G. *Theory of structural transformations in solids*. Courier Corporation, 2013.
24. Y. Wang, L. Chen, A. Khachaturyan, *Proceedings of PTM'94*, 245 (1994), TMS.
25. Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, A. G. Khachaturyan, *Acta Materialia* 46(9), 2983 (1998).
26. G. Radnóczy, E. Bokányi, Z. Erdélyi, F. Misják, *Acta Materialia*, 123: 82 (2017).
27. A. A. Smyrnov, *Molekuliarno-kynetycheskaia teoriya metallov [Molecular-kinetic theory of metals]* (M: Nauka: 1966).
28. Y. W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, M. G. Lagally, *Physical Review Letters*, 65(8): 1020 (1990).



## **РОЗДІЛ 8**

### **УТВОРЕННЯ ТА КОАЛЕСЦЕНЦІЯ АНСАМБЛІВ НАНОВОЛОКОН ТА НАНОПОЯСІВ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ПРИ ІНТЕНСИВНОМУ ПЕРЕМІШУВАННІ ЇХ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ**

(А. М. Гусак)

(основні результати розділу отримані спільно зі студентом  
Ярославом Гур'євим у статтях [1,2])

#### **8.1. Вступ**

Кілька років тому з'явився новий спосіб виготовлення стрижнеподібних і поясopodobних структур оксидів металів ( $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ). Він полягає у застосуванні інтенсивного перемішування солоної води, яка містить на початку більш-менш рівноосні частинки порошку оксиду, при підвищеній або навіть при кімнатній температурі [3,4].

Цей новий метод пов'язав проблему анізотропного зародкоутворення, росту та дозрівання [5–8] з проблемою фазових та структурних перетворень у відкритих керованих системах [9–19]. З метою розробки теоретичної інтерпретації цих взаємопов'язаних явищ, нещодавно були введені перші дуже спрощені моделі у [1]. Зокрема, додано балістичні доданки (пропорційні інтенсивності перемішування) до кінетичних рівнянь росту та розчинення анізотропних преципітатів, виходячи із давно сформульованих загальних ідей Ж. Мартена та ін.

У цій роботі ми розробляємо більш системний підхід до загальної проблеми опису анізотропного зародкоутворення / росту / огрубіння під балістичним впливом. При врахуванні умов такого процесу, можуть виникати нові явища, що не проявляються при стандартних умовах. Зокрема, стадія огрублення (дозрівання Оствальда) при фазовому / структурному переходах в замкнутих системах за сталих тиску і температури зумовлена тенденцією до зменшення загальної поверхневої енергії кластерів, що підтримують постійним загальний об'єм нової фази, що еволюціонує. Це наслідок критерію термодинамічної еволюції, що передбачає для таких умов зменшення вільної енергії Гіббса системи. Для зазначених граничних умов будь-який еволюційний процес повинен підкорятися згаданим термодинамічним вимогам.

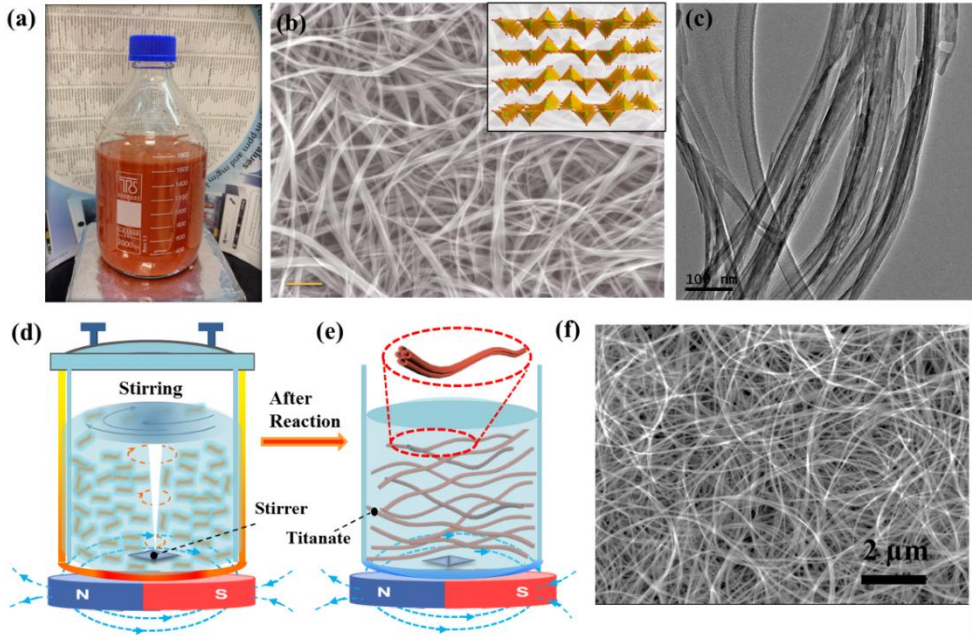


Рис. 8.1. (із авторської статті [1]). Виробництво видовжених наноструктур методом інтенсивного перемішування порошків у водному розчині. (a) пляшка з нанопоясами пентоксиду ванадію після інтенсивного перемішування при нормальному тиску. (b-c) FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) – та TEM (Transmission Electron Microscopy) – зображення нанопоясів, вирощених у водному розчині NaCl (2.0 M) при кімнатній температурі протягом 72 годин. (d-e) Схематична ілюстрація утворення видовжених наноциліндричних структур на основі  $TiO_2$  – під дією перемішування в гідротермальном процесі при  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . (f) Типові FESEM-зображення наноциліндричних структур при швидкості перемішування 500 обертів за хвилину при температурі  $130\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 24 годин<sup>6, 7</sup>.

Проте, у відкритих системах ситуація не така однозначна, оскільки зовнішні чинники, що діють на досліджувану систему, можуть конкурувати з цією тенденцією. Наприклад, у так званій індукованій потоком коалесценції (FDR – Flux Driven Ripening) – дозрівання зубців  $Cu_6Sn_5$  в зоні реакції між твердою міддю та рідким припоєм на основі олова – загальна поверхня залишається майже сталою, а не зменшується. Зменшення вільної енергії Гіббса вже не є основним критерієм еволюції, і його потрібно замінити іншим еволюційним критерієм, що враховує зовнішньо індуковані потоки та хімічні реакції [17]. У нашому випадку зародкоутворення та росту при перемішуванні, зовнішні чинники можуть підтримувати перенасичення при скінченних значеннях, тому

воно не буде прямувати до нуля, як це відбувається у процесах сегрегації у розчинах у закритих системах [14]. Як наслідок, загальні закономірності дозрівання в закритих системах можуть порушуватись. Додаткові несподівані ефекти можуть виникнути, зокрема, у випадках, якщо кінетика приєднання і відриву відрізняються на різних гранях анізотропних частинок. Аналіз цієї проблеми і є метою даної статті.

Розділ побудований наступним чином. У параграфі 8.2 ми сформулюємо основні кінетичні рівняння, використані для опису росту та скорочення наностержнів при перемішуванні. Ці рівняння записані в рамках лінійного наближення нерівноважної термодинаміки (підхід Онзагера), але з додаванням балістичних чинників (що виходить за рамки стандартної нерівноважної термодинаміки). У параграфі 8.3 ми проаналізуємо проблеми кінетики еволюції анізотропних структур. Зокрема, у пункті 8.3.1 ми обговорюємо анізотропне зародкоутворення у відкритих системах при перемішуванні. За класичною теорією зародкоутворення (CNT), передбачається подолання нуклеаційного бар'єру кластерами нової фази шляхом еволюції, із проходженням бар'єру десь в околі сідлової точки вільної енергії Гіббса. Цей процес відбувається шляхом випадкових приєднань та відривів мономерів (дифузія у просторі розмірів кластерів) додатково до дрейфових членів (скорочення при підкритичних розмірах і зростання при надкритичних розмірах). У цій роботі ми в основному аналізуємо вплив перемішування на дрейфові члени в рівняннях, що керують зародкоутворенням, і залишаємо на майбутнє можливі модифікації шуму. У пункті 8.3.2 ми коротко аналізуємо еволюцію розмірів та параметрів розміру для надкритичних частинок при перемішуванні при майже постійному перенасиченні (стадія росту). У пункті 8.3.3 ми розробимо теоретичний підхід до опису стадії дозрівання у відкритих системах, який розширює відому теорію Ліфшиця – Сльозова – Вагнера (LSW), справедливую для коалесценції в закритих системах. Щоб мати уявлення про типові часові масштаби розглянутих процесів, слід мати на увазі, що типовий реальний час для отримання стержнів або нанопоясків із середньою довжиною до кількох десятків мікрон та бічного розміру до одного мікрона при перемішуванні з частотою обертання близько 1000 обертів в хвилину, становить до 300000 с. Завершує розділ обговорення результатів та можливих майбутніх розробок в параграфі 8.4.

## 8.2. Методи (Основні рівняння)

У [1] ми вивели прості кінетичні рівняння, що, у першому наближенні, дозволяють описати анізотропний ріст або скорочення нанопоясків. Ці кінетичні рівняння записуються для кожної сторони кожного нанопояска і містять параметри, які описують поверхневий натяг, кінетичні коефіцієнти для приєднання / відриву в квазірівноважних умовах та частоти балістичного відриву (на одиницю площі) для різних напрямків (три грані). Тут ми представляємо більш досконалий метод аналізу, але для більш симетричних форм. А саме, ми беремо як модельну систему просту стержнеподібну (циліндричну) структуру, яка може бути описана двома різними параметри розміру, довжиною  $l$  і діаметром  $D$ , а також двома різними поверхневими натягами  $\gamma_D$  (натяг на бічній поверхні) та  $\gamma_l$  (натяг основи). Як варіант, можна розглянути гексагональні призматичні структури [8], методи розроблені тут також можна застосовувати безпосередньо до таких та інших подібних випадків.

У цьому аналізі ми розглянемо лише "вільні" стержні (діаметром  $D$  і довжиною  $l$ ), хоча, згідно з [1], вони можуть зароджуватися, а потім рости в одному напрямку в основі якоїсь грані спочатку більш-менш рівноосного преципітату. Розглядаючи хімічний потенціал даної грані як надлишкову вільну енергію Гіббса, що припадає на атом, за рахунок додавання тонкого шару до цієї грані, отримуємо наступну форму співвідношень Гіббса – Томсона для кластерів циліндричної форми:

$$\left\{ \begin{aligned} \mu_D^{cryst} = \mu^{side} = \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{dD} &= \frac{\mu^{bulk} \frac{\pi D l d D}{2} + \gamma_D l \pi d D + 2\gamma_l d (\pi D^2 / 4)}{\Omega} = \\ &= \mu^{bulk} + \frac{2\gamma_D \Omega}{D} + \frac{2\gamma_l \Omega}{l}, \\ \mu_l^{cryst} = \mu^{top} = \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{dl} &= \frac{\mu^{bulk} \frac{\pi D^2}{4} \cdot dl + \gamma_D dl \pi D}{\Omega} = \mu^{bulk} + \frac{4\gamma_D \Omega}{D}. \end{aligned} \right. \quad (8.1)$$

Тут  $G$  – вільна енергія Гіббса,  $N$  – кількість мономерів у стержні діаметром  $D$  і довжиною  $l$ ,  $\Omega$  – об'єм, що припадає на мономер (атом або молекулу). У випадку термодинамічної рівноваги (однакових хімічних потенціалів на всіх гранях), маємо правило Вульфа  $\frac{\gamma_D}{D} = \frac{\gamma_l}{l}$  як

частинний випадок цих співвідношень. Очевидно, що поверхневий натяг на різних гранях не може відрізнятись на кілька порядків. Таким чином, утворення стержнів і поясків - це процес можливий лише за суттєво нерівноважних умов.

Використовуючи ідеї балістичного росту в керованих системах [9–12], можна записати основні феноменологічні кінетичні рівняння для «вільного» циліндра в розчині при перемішуванні [1]:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= -2L_D \left. \frac{\partial G}{\partial N^{cryst}} \right|_l - 2U_D = -2L_D \left. \frac{\partial (G^{liq} + G^{cryst} + G^{surface})}{\partial N^{cryst}} \right|_l - 2U_D = \\ &= 2L_D (\mu^{liq} - \mu_D^{cryst}) - 2U_D \\ \frac{dl}{dt} &= -2L_l \left. \frac{\partial G}{\partial N^{cryst}} \right|_D - 2U_l = -2L_l \left. \frac{\partial (G^{liq} + G^{cryst} + G^{surface})}{\partial N^{cryst}} \right|_D - 2U_l = \\ &= 2L_l (\mu^{liq} - \mu_l^{cryst}) - 2U_l \end{aligned} \right. \quad (8.2)$$

При такому підході ріст і скорочення є процесами, що контролюються міжфазною границею, оскільки перемішування робить ефективну дифузію практично миттєвою. Тут  $L_D, L_l$  - кінетичні коефіцієнти (коефіцієнти Онзагера) для термічно зумовлених атомних відривів (у разі недонасичення) та приєднань (у випадку перенасичення) з бічної поверхні та поверхні основ відповідно. Спрощене атомістичне виведення цих коефіцієнтів та рівняння (8.2) можна знайти в [1].  $U_D, U_l$  - швидкості балістичної (атермальної) ерозії (внаслідок інтенсивного перемішування) бічної поверхні та поверхні основ відповідно. Множники 2 в рівнянні (8.2) враховують ріст / скорочення вільного стержня з обох сторін довжини стрижня і в протилежних точках діаметра.

У принципі, кінетичні коефіцієнти  $L_D, L_l$  можуть залежати також від інтенсивності перемішування. Такий ефект можна описати, наприклад, за допомогою ефективної температури  $T^{ef}$ , введеної Мартеном [7,8]

$$T^{ef} = T \cdot (1 + \Delta) = T \cdot \left( 1 + \alpha J^{stirring} \right), \quad L \sim \exp \left( - \frac{Q}{kT (1 + \alpha J^{stirring})} \right)$$

Тут  $Q$  – енергія активації відриву, а  $k$  – стала Больцмана. Параметр  $\Delta$  введений в [9] (де балістичний ефект був спричинений опроміненням), і був просто співвідношенням дифузії індукованої опроміненням та дифузії індукованої температурою. У нашому випадку значення  $\Delta = \alpha J^{stirring}$  має залежати від співвідношення відривів,

зумовлених перемішуванням, та відривів, спричинених температурою. Нелінійності, що виникли (типові для такого підходу) призводять до більш складного трактування, яке буде проаналізоване в іншому місці. У цій роботі ми розглядаємо  $L_D, L_l$  як константи.

Хімічний потенціал розчиненої речовини в рідині визначається концентрацією її атомів на одиницю об'єму,  $C$ . Для опису будемо використовувати безрозмірне співвідношення  $x$  – відношення, концентрації  $C$ , розчиненої речовини в рідині та її концентрації,  $C^{cryst}$ , у кристалічному стані, тобто  $x \equiv \frac{C}{C^{cryst}}$ . Розчинність оксидів у воді, як правило, не висока, тому ми можемо використовувати наближення ідеального розчину. Більше того, ми (поки що) будемо вважати перенасичення  $\Delta \equiv x - x_{eq}$  малим ( $\Delta / x_{eq} \ll 1$ ). Тоді ми можемо написати

$$\mu^{liq} - \mu^{bulk} = kT \ln \frac{x}{x_{eq}} = kT \ln \frac{x_{eq} + \Delta}{x_{eq}} = kT \ln \left( 1 + \frac{\Delta}{x_{eq}} \right) \approx \frac{kT}{x_{eq}} \Delta \quad (8.3)$$

Тож,

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= 2L_D \left( \frac{kT}{x_{eq}} \Delta - \frac{2\gamma_D \Omega}{D} - \frac{2\gamma_l \Omega}{l} \right) - 2U_D = \\ &= \frac{2L_D kT}{x_{eq}} \left( \Delta - \frac{x_{eq} \cdot 2\gamma_D \Omega / kT}{D} - \frac{x_{eq} \cdot 2\gamma_l \Omega / kT}{l} - \frac{x_{eq} U_D}{kT L_D} \right) \\ \frac{dl}{dt} &= \frac{2L_l kT}{x_{eq}} \left( \Delta - 2 \frac{x_{eq} \cdot 2\gamma_D \Omega / kT}{D} - \frac{x_{eq} U_l}{kT L_l} \right) \end{aligned} \right. \quad (8.4)$$

Узагалі, перенасичення пов'язане з розподілом розмірів еволюціонуючих кластерів законом збереження маси:

$$\begin{aligned} (x_{eq} + \Delta(t)) \left( 1 - \frac{\sum_i^{N(t)} \frac{\pi}{4} D_i^2 l_i}{V^{tot}} \right) + \frac{\sum_i^{N(t)} \frac{\pi}{4} D_i^2 l_i}{V^{tot}} &= \\ = (x_{eq} + \Delta(t=0)) \left( 1 - \frac{\sum_i^{N_0} \frac{\pi}{4} D_{0i}^2 l_{0i}}{V^{tot}} \right) + \frac{\sum_i^{N_0} \frac{\pi}{4} D_{0i}^2 l_{0i}}{V^{tot}}. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Ці рівняння містять багато розмірних параметрів. З метою спрощення теоретичного аналізу, введемо характеристичну довжину, а

потім, використовуючи її, безрозмірні довжину та діаметр, час і безрозмірні балістичні коефіцієнти як:

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= x_{eq} \frac{2\sqrt{\gamma_D \gamma_L} \Omega}{kT}, \quad \lambda_D = x_{eq} \frac{2\gamma_D \Omega}{kT} = \sqrt{\frac{\gamma_D}{\gamma_L}} \lambda_0, \quad \lambda_l = x_{eq} \frac{2\gamma_l \Omega}{kT} = \sqrt{\frac{\gamma_L}{\gamma_D}} \lambda_0, \\ r^{therm} &\equiv \sqrt{\frac{\gamma_D}{\gamma_L}}, \quad r^{kinet} \equiv \sqrt{\frac{L_D}{L_l}}, \quad r^{bal} \equiv \sqrt{\frac{U_D}{U_l}}, \quad J \equiv \frac{x_{eq} \sqrt{U_D U_l}}{kT \sqrt{L_D L_l}} \\ \tau &\equiv \sqrt{L_D L_l} \frac{2kT}{\lambda_0 x_{eq}} t, \quad \rho \equiv \frac{D}{\lambda_0}, \quad z \equiv \frac{l}{\lambda_0}\end{aligned}\quad (8.6)$$

У результаті отримаємо безрозмірний варіант кінетичних рівнянь у наступному вигляді:

$$\begin{aligned}\frac{d\rho}{d\tau} &= r^{kinet} \left( \Delta - \frac{r^{therm}}{\rho} - \frac{1/r^{therm}}{z} - \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} J \right) \\ \frac{dz}{d\tau} &= \frac{1}{r^{kinet}} \left( \Delta - \frac{2r^{therm}}{\rho} - \frac{r^{kinet}}{r^{bal}} J \right)\end{aligned}\quad (8.7)$$

Приблизно оцінимо основні характеристичні параметри: коефіцієнти Онзагера  $L$  для коефіцієнтів пропорційності між швидкістю та надлишковим хімічним потенціалом, можуть бути оцінені (дуже приблизно) з відношення Нернста – Ейнштейна, ширини “дельта” границі фаз кристал / рідина (кілька ангстрем), та з аналогу коефіцієнта дифузії для перетину міжфазної границі:

$$\begin{aligned}V &= \frac{\text{коэф.дифузії}}{kT} F = \frac{\text{коэф.дифузії}}{kT} \frac{\mu^{liq} - \mu^{bulk}}{\delta} = L\Delta\mu \Rightarrow \\ L &\sim \frac{\text{коэф.дифузії}}{kT\delta} \sim \frac{v_D \delta}{kT} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \sim \\ &\sim \frac{10^{12} 10^{-10}}{0.4 \cdot 10^{-20}} \exp\left(-\frac{10^{-19}}{0.4 \cdot 10^{-20}}\right) \sim 3.5 \cdot 10^{11} \frac{\text{М}}{\text{с} \cdot \text{Дж}}, \\ \lambda_0 &= x_{eq} \frac{2\sqrt{\gamma_D \gamma_L} \Omega}{kT} \sim 2 \cdot 10^{-2} \frac{2.1 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} 10^{-29} \text{м}^3}{4 \cdot 10^{-21} \text{Дж}} \sim 10^{-10} \text{м}, \\ J &\equiv \frac{x_{eq} \sqrt{U_D U_l}}{kT \sqrt{L_D L_l}} \sim \frac{10^{-2} \cdot 3 \cdot 10^{-10} \frac{\text{М}}{\text{с}}}{4 \cdot 10^{-21} \text{Дж} \cdot 3 \cdot 10^{11} \frac{\text{М}}{\text{Дж} \cdot \text{с}}} \sim 2 \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

Далі ми побачимо, що у випадку перемішування, нерівність  $\frac{r^{bal}}{r^{kinet}} > 1$  передбачає утворення видовжених частинок, а  $\frac{r^{bal}}{r^{kinet}} < 1$  відповідає утворенню дископодібних частинок. Закон збереження, записаний через безрозмірні величини, виглядає наступним чином:

$$\begin{aligned} & (x_{eq} + \Delta(t)) \left( 1 - \frac{\sum_i^{N(t)} \frac{\pi}{4} \rho_i^2 z_i}{V^{tot} / \lambda_0^3} \right) + \frac{\sum_i^{N(t)} \frac{\pi}{4} \rho_i^2 z_i}{V^{tot} / \lambda_0^3} = \\ & = (x_{eq} + \Delta(t=0)) \left( 1 - \frac{\sum_i^{N0} \frac{\pi}{4} \rho_{0i}^2 z_{0i}}{V^{tot} / \lambda_0^3} \right) + \frac{\sum_i^{N0} \frac{\pi}{4} \rho_{0i}^2 z_{0i}}{V^{tot} / \lambda_0^3} \end{aligned} \quad (8.8)$$

Рівняння (8.7) буде використано для опису дрейфових членів у кінетичних рівняннях для опису зародкоутворення та еволюції розміру та форми при перемішуванні на стадії росту. Система рівнянь (8.7) та (8.8) буде використана для трактування коалесценції при перемішуванні.

### 8.3. Результати

#### 8.3.1. Особливості анізотропного зародкоутворення

##### 8.3.1.1. Деякі вступні коментарі

Зародкоутворення спричиняється випадковим блуканням кластерів нової фази у просторі розмірів (стохастичний чинник), але критичний розмір кластерів у рівняннях, що описують нуклеацію, визначається дрейфовим членом. Тут ми концентруємо увагу на дрейфовому члені потоку в просторі розмірів, щоб описати деякі найважливіші характеристики анізотропного зародкоутворення. Детальні дослідження з допомогою методу Фоккера – Планка і з урахуванням стохастичних факторів можна буде провести лише після отримання та аналізу нової експериментальної інформації про гетерогенне зародкоутворення на гранях частинок порошку. У CNT, дрейф у просторі розмірів (різниця між частотами приєднання та відриву) є пропорційним похідній вільної енергії Гіббса по розміру кластера (за аналогією з відношенням Нернста – Ейнштейна у просторі розмірів):

$$\Delta v \equiv v_+ - v_- = - \frac{(v_+ + v_-) / 2}{kT} \frac{\partial \Delta G}{\partial N_{cluster}} = - \frac{\bar{v}}{kT} \frac{\partial \Delta G}{\partial N_{cluster}}$$



Тому в CNT термодинамічний критерій для визначення критичного розміру (похідні по розміру рівні нулю, що відповідає максимуму (або, загалом, сідловій точці) нуклеаційного бар'єру) збігається з кінетичним критерієм (нульовий дрейф). У відкритих системах кінетичний і термодинамічний критерії критичного зародку можуть не співпадати [20]. Звичайно, у тих випадках, коли шлях еволюції визначається більш ніж одним параметром (скажімо, два розміри або розмір і будова всередині кластера) ситуація теж не є однозначною.

У цьому розділі ми розглядаємо перенасичення як фіксоване і таке, що не змінюється в результаті утворення зародка. У анізотропному випадку відношення типу Нернста – Ейнштейна слід записувати окремо для кожної грані. У нашому випадку ми приходимо до наступного:

$$\Delta v_D = -\frac{\bar{v}_D}{kT} \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial N_{cluster}} \right|_l + \Delta v_D^{bal} = -\frac{\bar{v}_D}{kT} (\mu^{liq} - \mu_D^{cryst}) + \Delta v_D^{bal}$$

$$\Delta v_l = -\frac{\bar{v}_l}{kT} \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial N_{cluster}} \right|_D + \Delta v_l^{bal} = -\frac{\bar{v}_l}{kT} (\mu^{liq} - \mu_l^{cryst}) + \Delta v_l^{bal}$$

Очевидно, що з точки зору середніх швидкостей росту / розчинення ці рівняння для середніх значень збігаються з рівняннями (8.2) – (8.7).

### 8.3.1.2. Анізотропне зародкоутворення без перемішування

Для подальшого аналізу введемо нові змінні:

$$\xi \equiv \frac{1}{\Delta} \frac{r^{therm}}{\rho}, \quad \eta \equiv \frac{1}{\Delta} \frac{1}{z} r^{therm},$$

тож кінетичні рівняння без перемішування тепер матимуть наступний вигляд:

$$\frac{d\rho}{d\tau} = r^{kinet} \Delta (1 - \xi - \eta), \quad \frac{dz}{d\tau} = \frac{1}{r^{kinet}} \Delta (1 - 2\xi) \quad (8.9)$$

Як було згадано раніше, ці кінетичні рівняння відображають дрейфові члени при зародкоутворенні.

Критичний стан (обидві похідні по часу рівні нулю) визначається зі співвідношень:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dD}{dt} = 0 &\Leftrightarrow \xi + \eta = 1 \\ \frac{dl}{dt} = 0 &\Leftrightarrow \xi = \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \xi^{crit} = \frac{1}{2}, \eta^{crit} = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{r^{therm}}{\rho^{crit}} = \frac{1}{z^{crit}} \quad (8.10)$$

$$\Rightarrow \frac{\rho^{crit}}{z^{crit}} = (r^{therm})^2 = \frac{\gamma_D}{\gamma_l}$$

Рівність  $\frac{D^{crit}}{l^{crit}} = \frac{\gamma_D}{\gamma_l}$  це добре відоме правило Вульфа, що визначає

рівноважну форму кластерів у закритій системі. Давайте тепер проаналізуємо, при яких умовах кластери новоутвореної фази знову ростимуть або зникнуть.

Умова гарантованого подальшого зменшення, незалежно від значень кінетичних коефіцієнтів (називатимемо відповідні стани абсолютно нестабільними або абсолютно докритичними), задається формулою:

$$\frac{dD}{dt} < 0 \Leftrightarrow \xi + \eta > 1 \quad (8.11)$$

$$\frac{dl}{dt} < 0 \Leftrightarrow \xi > \frac{1}{2}$$

Ці умови виконуються в області I на Рис. 8.2. У цьому випадку обидва параметри розміру,  $D$  і  $l$ , зменшуються, так що обидва параметри  $\xi + \eta$  і  $\xi$  зростають. Отже, обидві нерівності виконуються аж до повного розчинення таких докритичних частинок.

Умова гарантованого подальшого росту, незалежно від значень кінетичних коефіцієнтів (називатимемо відповідні стани абсолютно стабільними або абсолютно надкритичними), задається формулою:

$$\frac{dD}{dt} > 0 \Leftrightarrow \xi + \eta < 1 \quad (8.12)$$

$$\frac{dl}{dt} > 0 \Leftrightarrow \xi < \frac{1}{2}$$

Ці умови виконуються в області II на Рис. 8.1. У цьому випадку обидва розміри,  $D$  і  $l$ , зростають, так що і  $\xi + \eta$ , і  $\xi$  зменшуються. Отже, обидві нерівності виконуватимуться до тих пір, поки перенасичення залишається сталим (це означає, що ми розглядаємо процеси росту, які знаходяться досить далеко від стадії коалесценції).

Області III та IV, показані на Рис. 8.1, відображають стани, які можуть призвести або до росту, або до скорочення в залежності від співвідношення кінетичних коефіцієнтів:

Область III:

$$\frac{dD}{dt} > 0 \Leftrightarrow \xi + \eta < 1$$

$$\frac{dl}{dt} < 0 \Leftrightarrow \xi > \frac{1}{2}$$
(8.13)

Область IV:

$$\frac{dD}{dt} < 0 \Leftrightarrow \xi + \eta > 1$$

$$\frac{dl}{dt} > 0 \Leftrightarrow \xi < \frac{1}{2}$$
(8.14)

У таких випадках, подальшу долю кластерів визначають і термодинамічні і кінетичні чинники.

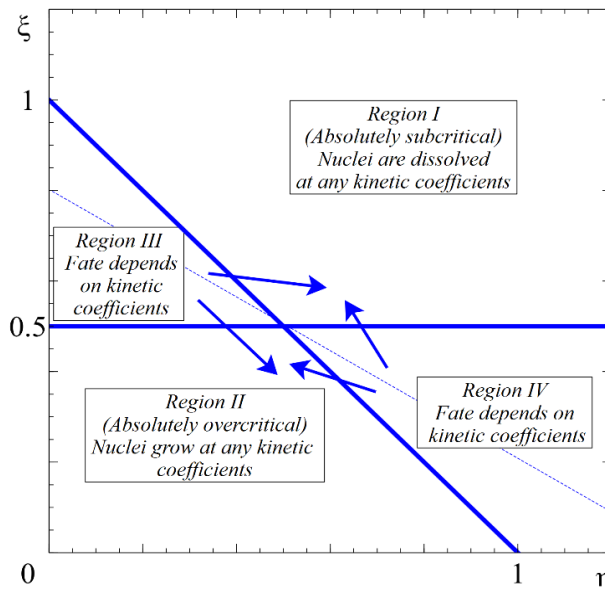


Рис. 8.2а. Режими анізотропного зародкоутворення (за відсутності перемішування). Доля будь-якого зародка в області I – скорочення до повного розчинення при будь-якій комбінації кінетичних коефіцієнтів. Доля будь-якого зародка в області II – подальший ріст, також при будь-якій комбінації кінетичних коефіцієнтів. Доля зародків в областях III і IV визначається співвідношенням кінетичних

коефіцієнтів  $r^{kinet} \equiv \sqrt{\frac{L_D}{L_I}}$  — див. Рис. 8.2б.

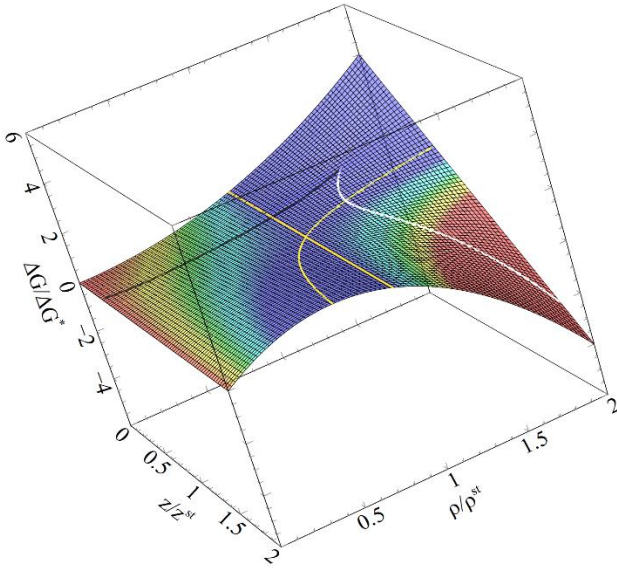


Рис. 8.2б. Поверхня безрозмірної зміни вільної енергії Гіббса,  $\Delta G/\Delta G^*$ , як функція безрозмірних параметрів,  $z/z^*$  і  $\rho/\rho^*$ . Еволюційні траєкторії спуску (які характеризуються зменшенням вільної енергії Гіббса) в області IV можуть бути здійснені як шляхом росту, так і шляхом скорочення стержня. Чи будемо ми спостерігати ріст або скорочення, залежить від кінетичного множника (у нашому випадку  $r^{kinet} = 1$  і 2).

Щоб більш детально описати походження такої поведінки, уважно розглянемо форму поверхні,  $\Delta G(\rho, z)$ , зміни вільної енергії Гіббса при зародкоутворенні. З цією метою ми виразимо її як функцію двох параметрів розміру та визначимо перші та другі похідні. Маємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \rho} &= \frac{\partial G}{\partial N_s} \bigg|_{\rho} \frac{1}{\Omega} \pi D l \cdot \frac{dD}{d\rho} = \frac{\lambda_0^3 \pi}{2\Omega} \rho z \frac{\partial G}{\partial N_s} \bigg|_{\rho} = -\frac{\lambda_0^3 \pi}{2\Omega} \rho z \left( \frac{kT}{x_{eq}} \Delta - \frac{2\gamma_D \Omega}{D} - \frac{2\gamma_l \Omega}{l} \right) = \\ &= -\frac{\lambda_0^3 \pi kT}{2\Omega x_{eq}} \rho z \left( \Delta - \frac{r^{therm}}{\rho} - \frac{1}{r^{therm}} \right) = -\varepsilon_0 \rho z \left( \Delta - \frac{r^{therm}}{\rho} - \frac{1}{r^{therm}} \right) \end{aligned} \quad (8.15)$$

де

$$\varepsilon_0 \equiv \frac{\lambda_0^3 \pi kT}{2\Omega x_{eq}}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial z} &= \frac{\partial G}{\partial N_s} \Big|_z \frac{\frac{1}{\Omega} \pi D^2 / 4 \cdot dl}{dz} = \frac{\lambda_0^3 \pi}{4\Omega} \rho^2 \frac{\partial G}{\partial N_s} \Big|_z = -\frac{\lambda_0^3 \pi}{4\Omega} \rho^2 \left( \frac{kT}{x_{eq}} \Delta - \frac{4\gamma_D \Omega}{D} \right) = \\ &= -\frac{\lambda_0^3 \pi kT}{4\Omega x_{eq}} \rho^2 \left( \Delta - \frac{2r^{therm}}{\rho} \right) = -\frac{\varepsilon_0}{2} \rho^2 \left( \Delta - \frac{2r^{therm}}{\rho} \right). \end{aligned} \quad (8.16)$$

Другі похідні мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial \rho^2} \Big|_{st} &= \varepsilon_0 \left( \Delta + \frac{r^{therm}}{\rho} - \frac{1}{z} \right) \\ \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} &= 0 \\ \frac{\partial^2 G}{\partial \rho \partial z} &= \frac{\partial^2 G}{\partial z \partial \rho} = \varepsilon_0 (\rho \cdot \Delta - r^{therm}) \end{aligned} \quad (8.17)$$

Прості алгебраїчні перетворення (з використанням виразів для похідних першого та другого порядку і умови нульового значення зміни вільної енергії Гіббса при нульових розмірах) дають наступний вираз для поверхні вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G = \varepsilon_0 \cdot \left\{ \frac{\rho^2 (1 - r^{therm} z \cdot \Delta)}{2r^{therm}} + 2r^{therm} \rho z \right\} \quad (8.18)$$

Нуклеаційний бар'єр (значення вільної енергії Гіббса в стаціонарній (критичній) точці, що збігається з сідловою точкою) задається наступним чином:

$$\Delta G^* = G \left( \rho = \rho^{st} = \frac{2r^{therm}}{\Delta}, z = z^{st} = \frac{2/r^{therm}}{\Delta} \right) = \varepsilon_0 \cdot \frac{2r^{therm}}{\Delta^2}. \quad (8.19)$$

Звідки:  $\frac{\rho}{\rho^{st}} = \frac{\rho \Delta}{2r^{therm}} = \frac{1}{2\xi}, \frac{z}{z^{st}} = \frac{z r^{therm} \Delta}{2} = \frac{1}{2\eta}$

Безрозмірна вільна енергія Гіббса як функція безрозмірних розмірів тепер виглядає так:

$$\frac{\Delta G}{\Delta G^*} = \left( \frac{\rho}{\rho^{st}} \right)^2 \left( 1 - 2 \frac{z}{z^{st}} \right) + 2 \frac{\rho}{\rho^{st}} \frac{z}{z^{st}} \quad (8.20)$$

Цю функцію проілюстровано на Рис. 8.2в.

Стаціонарна точка задається наступним чином:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \frac{dz}{dt} = 0 \Leftrightarrow \rho^{st} = \frac{2r^{therm}}{\Delta}, z^{st} = \frac{2/r^{therm}}{\Delta} \quad (\xi^{st} = 1/2, \eta^{st} = 1/2).$$

Вона відповідає сідловій точці поверхні вільної енергії Гіббса. Дійсно, сідлова точка має таку властивість, що обидві перші похідні дорівнюють нулю, одна з других похідних (уздовж оптимальної траєкторії) від'ємна, а інша – додатна (уздовж перпендикулярної до неї лінії). Визначник матриці других похідних має від'ємне значення

$$\det \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \rho^2} \right|_{st} & \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \rho \partial z} \right|_{st} \\ \left. \frac{\partial^2 G}{\partial z \partial \rho} \right|_{st} & \left. \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \right|_{st} \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} 2\varepsilon_0 / r^{therm} & \varepsilon_0 r^{therm} \\ \varepsilon_0 r^{therm} & 0 \end{pmatrix} = -(\varepsilon_0 r^{therm})^2 < 0 \quad (8.21)$$

Це означає, що матриця других похідних має одне додатне і одне від'ємне власне значення

$$G''_{1,2} = \frac{1}{r^{therm}} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{r^{therm}}\right)^2 + (r^{therm})^2}, \quad G''_1 > 0, G''_2 < 0. \quad (8.22)$$

Області III та IV демонструють дуже важливу особливість анізотропного зародкоутворення, яка може виникнути, як показано, навіть у закритих системах. У деяких випадках хімічний потенціал у рідині може бути вищим, ніж на якійсь одній грані і одночасно нижчим, ніж на якійсь іншій грані. У цьому випадку зародки повинні мати тенденцію рости в одному напрямку і розчинятися в іншому (якщо враховувати тільки дрейфові члени в кінетичних рівняннях і нехтувати випадковим блуканням у просторі розмірів). Звичайно, як строго показано нижче, дрейфові члени у всіх випадках можуть призвести лише до зменшення вільної енергії Гіббса. Справді, використовуючи наведені вирази (8.15, 8.16), ми отримуємо для похідної вільної енергії Гіббса по часу (у присутності лише дрейфових членів) наступний результат:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{\partial G}{\partial D} \frac{dD}{dt} + \frac{\partial G}{\partial l} \frac{dl}{d\tau} = -2L_D \left(\frac{\partial G}{\partial D}\right)^2 - 2L_l \left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)^2 < 0$$

Похідна по безрозмірному часу отримується подібним чином:

$$\begin{aligned} \frac{dG}{d\tau} &= \frac{\partial G}{\partial \rho} \frac{d\rho}{d\tau} + \frac{\partial G}{\partial z} \frac{dz}{d\tau} = \\ &= -\varepsilon_0 \rho z \left( \Delta - \frac{r^{therm}}{\rho} - \frac{1}{z} \right) \cdot r^{kinet} \left( \Delta - \frac{r^{therm}}{\rho} - \frac{1}{z} \right) + \\ &- \frac{\varepsilon_0}{2} \rho^2 \left( \Delta - \frac{2r^{therm}}{\rho} \right) \frac{1}{r^{kinet}} \left( \Delta - \frac{2r^{therm}}{\rho} \right) = \\ &= -\varepsilon_0 \rho \cdot \left\{ z r^{kinet} \left( \Delta - \frac{r^{therm}}{\rho} - \frac{1}{z} \right)^2 + \frac{\rho}{2r^{kinet}} \left( \Delta - \frac{2r^{therm}}{\rho} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (8.23)$$

Зауважимо, що похідна по часу від вільної енергії, що залежить від дрейфових членів, завжди від'ємна за відсутності перемішування (як це і має бути!).

Однак чи може це зменшення вільної енергії Гіббса врешті-решт призвести до зникнення кластера або до його росту, визначається відношенням кінетичних коефіцієнтів. У межах деякого масиву станів, доля зародка не визначається лише термодинамікою. Натомість, вона також залежить від співвідношення кінетичних коефіцієнтів

$$r^{kinet} \equiv \sqrt{\frac{L_D}{L_t}}, \text{ див. Рис. 8.3. Іншими словами, у випадку анізотропного}$$

зародкоутворення термодинамічні та кінетичні критерії критичного зародка можуть не співпадати (правильніше: термодинамічна інформація – залежність вільної енергії Гіббса для обох розмірів – у випадку областей III та IV, не є достатньою, щоб сказати, чи є кластер докритичним або надкритичним). Оскільки це твердження звучить досить радикально, спробуємо сформулювати його більш чітко.

Стандартне пояснення в курсі фізики говорить нам, що термодинаміка диктує загальний напрямок еволюції, а кінетика визначає її загальну швидкість та, найімовірніше, вибір траєкторії еволюції. Ця картина є абсолютно правильною, якщо стан зародка визначається лише одним параметром. У іншому випадку вибір шляху еволюції - це також відповідальність кінетики. Іншими словами, можуть існувати деякі «приховані кінетичні параметри», які визначають напрямок траєкторії еволюції разом з термодинамікою. Було запропоновано багато спроб підвищити роль термодинаміки у визначенні вибору шляху еволюції. Найпопулярнішою гіпотезою є максимум швидкості зниження вільної енергії Гіббса, але вона не була доведена. Популярні формулювання про мінімум виробництва ентропії не мають прямого зв'язку з вибором шляху - натомість, ця гіпотеза тільки визначає кінцевий стан шляху, який є рівноважним станом із нульовим виробництвом ентропії в закритих системах та стаціонарним станом з мінімальним виробництвом ентропії у відкритих системах. Більше того, навіть це досить обмежене твердження, доведене Пригожиним та ін., виконується лише у випадку постійних кінетичних коефіцієнтів.

У CNT для сферичних або інших кластерів з оптимізованою поверхнею (описується одним параметром розміру), якщо є кластер і в якийсь момент «вимикається» випадкове блукання (шум) у просторі розмірів, тоді можна передбачити долю кластера (він або розчиняється, або росте) незалежно від будь-яких специфічних властивостей кінетичних коефіцієнтів. У нашому випадку для областей III та IV це не так - без шуму кластери в цих областях можуть з часом або рости або

зменшуватися, залежно від кінетичних коефіцієнтів. (Ми підкреслиємо, що у ВСІХ чотирьох регіонах еволюція без шуму завжди призводить до ЗНИЖЕННЯ вільної енергії Гіббса, як показано вище.)

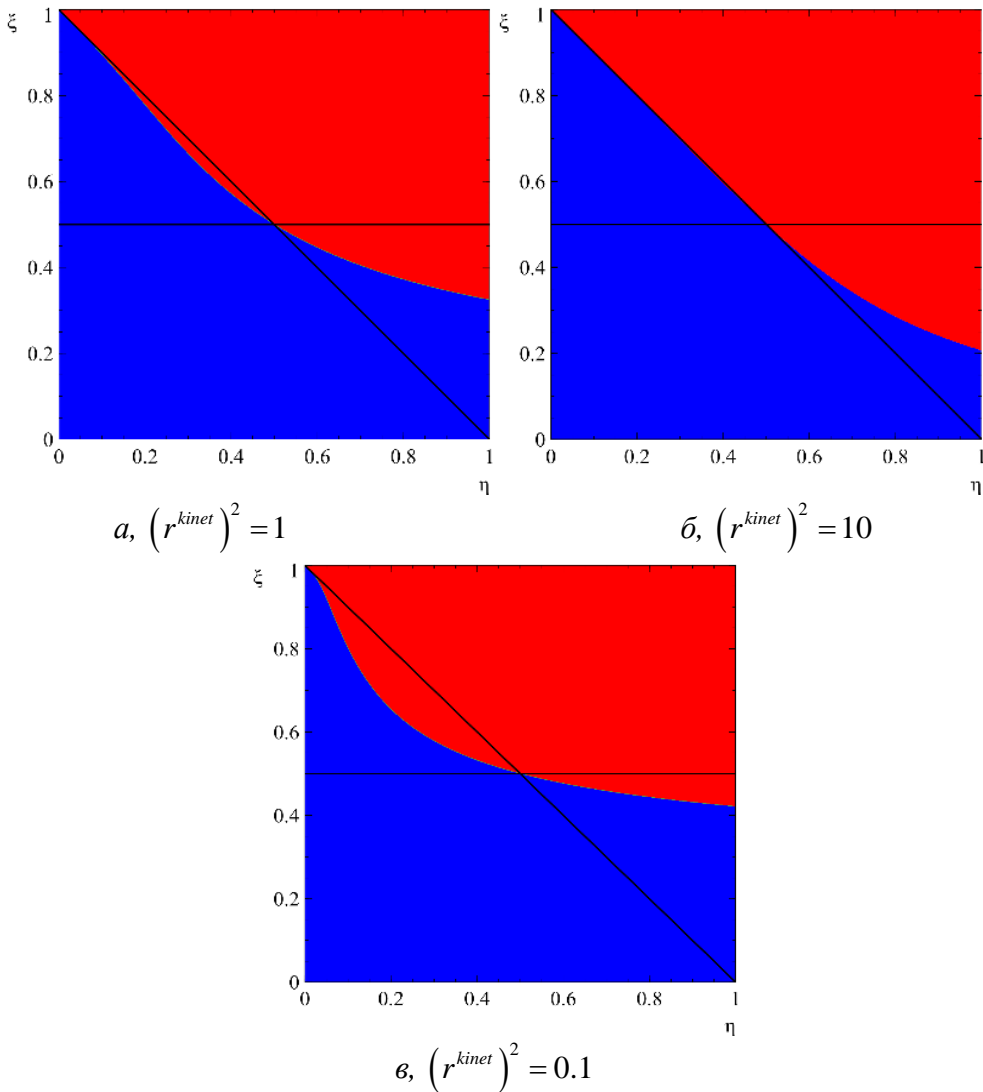


Рис. 8.3. Режими анізотропного зародкоутворення за відсутності перемішування ( $J = 0$ ) при різних відношеннях кінетичних коефіцієнтів  $r^{kinet} \equiv \sqrt{\frac{L_R}{L_I}}$ . Червоним позначено стани, що призводять до скорочення стержнів, синім – до необоротного росту.

Зазначимо, що можлива різниця між термодинамічно критичним розміром та розміром з нульовим дрейфовим членом протягом



зародкоутворення у бінарних сплавах з великими різницями в коефіцієнтах дифузії між кластером та оточуючою матрицею обговорювалася в [22].

### 8.3.2. Анізотропне зародкоутворення при перемішуванні

Тепер давайте розглянемо критерії зародкоутворення при перемішуванні. Випадки зародкоутворення у відкритих системах відомі з інших областей - наприклад, нуклеація в контактній зоні реагуючих матеріалів (при різкому градієнті концентрацій) - коли термодинамічно стабільні (у закритій системі) зародки можуть бути кінетично придушені у відкритій системі (у реакційній та дифузійній зонах) швидко зростаючими сусідніми шарами сполуки[20]. Як і в попередньому підрозділі, давайте поки що “вимкнемо” стохастичні (шумові) члени в рівняннях для зародкоутворення. У такому випадку дрейфові члени визначаються рівнянням (8.7), яке ми перепишемо у такій формі:

$$\frac{d\rho}{d\tau} = r^{kinet} \Delta \left( 1 - \frac{r^{therm}}{\rho\Delta} - \frac{1/r^{therm}}{z\Delta} - \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} \frac{J}{\Delta} \right) = r^{kinet} \Delta (1 - b_D j - \xi - \eta) \quad (8.24)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{1}{r^{kinet}} \Delta (1 - b_l j - 2\xi)$$

Тут

$$\xi \equiv \frac{1}{\Delta} \frac{r^{therm}}{\rho}, \quad \eta \equiv \frac{1}{\Delta} \frac{1/r^{therm}}{z}$$

$$\Delta \equiv x - x_{eq}, \quad j = \frac{J}{\Delta}, \quad b_D \equiv \frac{r^{bal}}{r^{kinet}}, \quad b_l \equiv \frac{r^{kinet}}{r^{bal}} = \frac{1}{b_D}$$

У цій роботі ми розглянемо лише випадок  $b_D > b_l$  ( $r^{bal} / r^{kinet} > 1$ ) що призводить до витягнутої структури при перемішуванні. Альтернативний випадок  $b_D < b_l$  ( $r^{bal} / r^{kinet} < 1$ ) дископодібних структур буде розглянуто в іншому місці.

Зауважимо, що в симетричному випадку  $b_D = b_l$  ( $r^{bal} / r^{kinet} = 1$ ) можна ввести ефективну енергію Гіббса замість рівняння (18), у такому вигляді:

$$\begin{aligned}
G^{ef}(\rho, z | J) &= G(\rho, z) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 J \rho^2 z = \\
&= \varepsilon_0 \cdot \left\{ \frac{\rho^2 (1 - r^{therm} z \cdot \Delta)}{2r^{therm}} + 2r^{therm} \rho z - \frac{1}{2} J \rho^2 z \right\} = \\
&= \varepsilon_0 \cdot \left\{ \frac{\rho^2 (1 - r^{therm} z \cdot (\Delta - J))}{2r^{therm}} + 2r^{therm} \rho z \right\}
\end{aligned} \tag{8.25}$$

тобто аналіз зводиться до визначення ефективного перенасичення  $\Delta - J$ . (У випадку досить великого балістичного коефіцієнта  $J$ ,  $J > \Delta$ , всі частинки розчиняються. У нашому анізотропному випадку при перемішуванні не вдається ввести єдину ефективну вільну енергію Гіббса).

Критичний (стаціонарний) стан (обидві похідні по часу рівні нулю):

$$\begin{aligned}
&\left. \begin{aligned} \frac{dD}{dt} = 0 &\Leftrightarrow \xi + \eta = 1 - b_D j \\ \frac{dl}{dt} = 0 &\Leftrightarrow \xi = \frac{1}{2} - \frac{b_l}{2} j \end{aligned} \right\} \Rightarrow \\
&\Rightarrow \xi^{crit} = \frac{1}{2} - \frac{b_l}{2} j, \eta^{crit} = \frac{1}{2} - \left( b_D - \frac{b_l}{2} \right) j : \\
&\frac{r^{therm}}{\rho^{crit}} = \frac{\Delta}{2} - \frac{b_l}{2} J, \quad \frac{1/r^{therm}}{z^{crit}} = \frac{\Delta}{2} - \left( b_D - \frac{b_l}{2} \right) J
\end{aligned} \tag{8.26}$$

Тоді, при перемішуванні (у відкритій системі), замість правила Вульфа для рівноважної форми, отримуємо наступне співвідношення:

$$\frac{r^{therm}}{\rho^{crit}} - \frac{1/r^{therm}}{z^{crit}} = (b_D - b_l) J = \left( \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} - \frac{r^{kinet}}{r^{bal}} \right) J \tag{8.27}$$

Як і очікувалось, у відкритих системах правило Вульфа порушується навіть для критичних зародків. Тут, в залежності від інтенсивності перемішування, можна виділити два випадки (Рис. 8.4 та 8.5).

Випадок 1:

$$1 - b_D j > \frac{1}{2} - \frac{b_l}{2} j \Leftrightarrow j < \frac{1}{2b_D - b_l} \tag{8.28}$$

Випадок 2:

$$0 < 1 - b_D j < \frac{1}{2} - \frac{b_l}{2} j \Leftrightarrow \frac{1}{b_D} > j > \frac{1}{2b_D - b_l} \tag{8.29}$$

У цьому випадку критичної точки у своєму звичному значенні (обидві дрейфові швидкості одночасно рівні нулю) не існує. Існують три області, а не чотири, як вище: Область I неминучого (при будь-якому співвідношенні кінетичних коефіцієнтів) росту в обох напрямках відокремлена від області II неминучого (при будь-якому співвідношенні кінетичних коефіцієнтів) скорочення областю, в якій кінцевий напрямок еволюції визначається не тільки термодинамікою (вільною енергією Гіббса та її залежністю від двох розмірів), але й також від співвідношення між кінетичними коефіцієнтами.

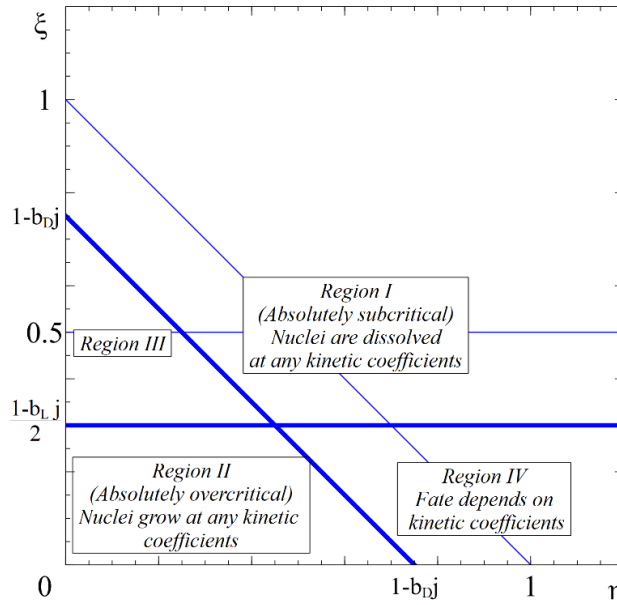


Рис. 8.4. Режими анізотропного зародкоутворення при

перемішуванні з “малою” інтенсивністю:  $j \equiv \frac{J}{\Delta} < \frac{1}{2b_d - b_l}$ . Доля будь-

якого зародка в області I – подальше скорочення до повного зникнення при будь-якій комбінації кінетичних коефіцієнтів. Доля будь-якого зародка в області II полягає в подальшому рості, також при будь-якій комбінації кінетичних коефіцієнтів. Доля зародків у областях III та IV

залежить від співвідношення кінетичних коефіцієнтів  $r^{kinet} \equiv \sqrt{\frac{L_R}{L_l}}$ .

Область IV містить стани, для яких подальша еволюція зародка визначається не тільки термодинамікою. Натомість для прогнозування

напрямку еволюції необхідно знати відношення кінетичних коефіцієнтів,  $r^{kinet} \equiv \sqrt{\frac{L_R}{L_l}}$  – див. Рис. 8.6.

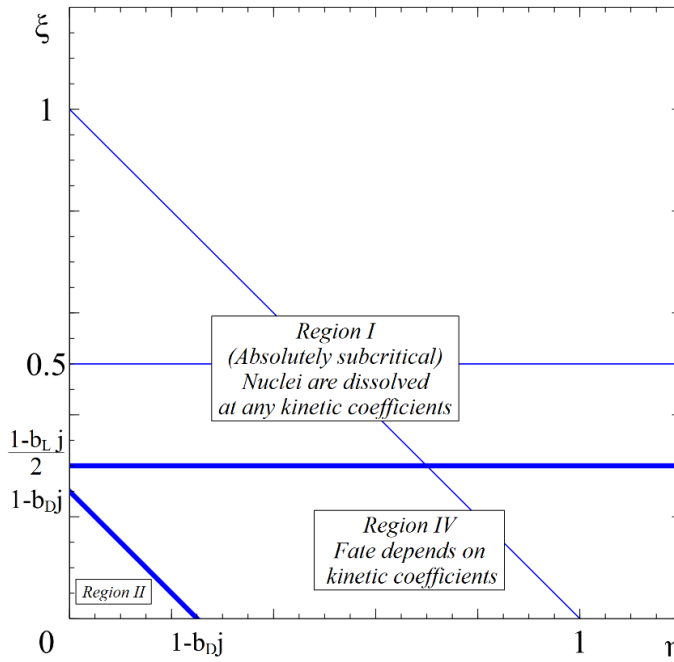


Рис. 8.5. Режими анізотропного зародкоутворення при перемішуванні з “великою” інтенсивністю:  $\frac{1}{b_D} > j \equiv \frac{J}{\Delta} > \frac{1}{2b_D - b_l}$ . Доля

будь-якого зародка в області I – подальше скорочення аж до повного розчинення при будь-яких комбінаціях кінетичних коефіцієнтів. Доля зародків у області II – подальший ріст, також при будь-якому відношенні кінетичних коефіцієнтів. Область III відсутня (порівняйте з Рис. 8.4). Области I та II розділені областю IV. Доля зародків у області

IV залежить від відношення кінетичних коефіцієнтів  $r^{kinet} \equiv \sqrt{\frac{L_R}{L_l}}$ .

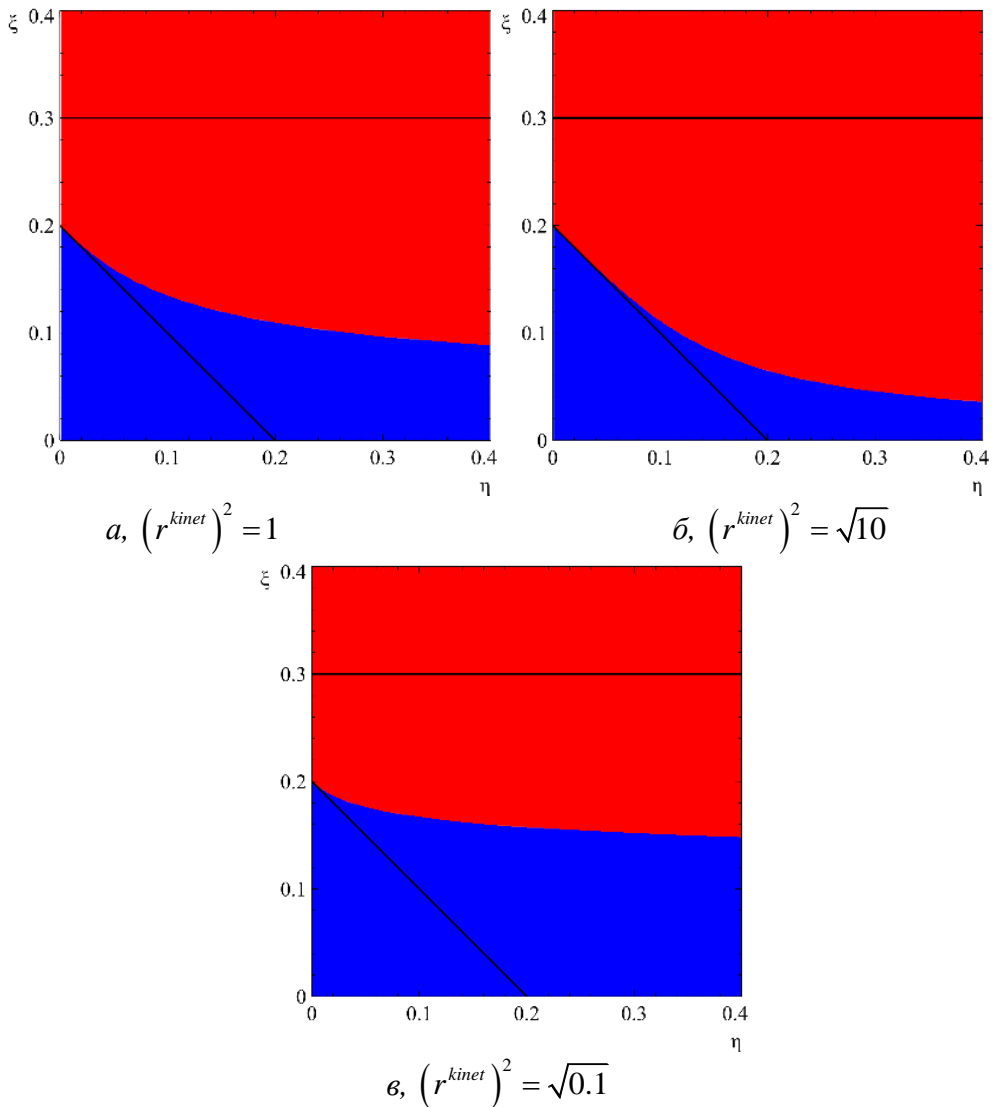


Рис. 8.6. Режими анізотропного зародкоутворення при перемішуванні ( $J = 0.04$ ) з різними відношеннями кінетичних коефіцієнтів  $r^{kinet} \equiv \sqrt{\frac{L_R}{L_l}}$ . Червоним позначено стани, що призводять до скорочення стержнів, синім – до необоротного росту.

Тут ми розглянули процеси гомогенного зародкоутворення. Найбільш імовірно, що в реальності процес нуклеації є гетерогенним і початковий зародок виникає на деяких особливих гранях частинки, що вже існувала до цього. У будь-якому випадку, основні особливості, що

стосуються можливої долі досить великих кластерів, введені в цьому аналізі, мають залишитись незмінними. Моделі гетерогенного анізотропного зародкоутворення на неідеальних гранях при перемішуванні буде сподівась розглянути в іншому місці.

#### 8.4. Стадія росту (при сталому перенасиченні)

У цьому підрозділі ми аналізуємо еволюцію росту та форми окремих циліндрів при перемішуванні з постійним перенасиченням шляхом чисельного інтегрування системи рівнянь (8.7). Ми обираємо початкові розміри в межах області II і відслідковуємо зміну розмірів та параметра розміру з часом з різними інтенсивностями перемішування. Результати представлені на рисунку 8.7.

У асимптотиці, якщо обидва розміри прямують до нескінченності, маємо

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{d\tau} &= r^{kinet} \left( \Delta - \frac{r^{therm}}{\rho} - \frac{1/r^{therm}}{z} - \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} J \right) \approx r^{kinet} \Delta - r^{bal} J \\ \frac{dz}{d\tau} &= \frac{1}{r^{kinet}} \left( \Delta - \frac{2r^{therm}}{\rho} - \frac{r^{kinet}}{r^{bal}} J \right) \approx \frac{\Delta}{r^{kinet}} - \frac{J}{r^{bal}} \end{aligned} \quad (8.30)$$

тобто для дуже великих часів відпалу (якщо перенасичення підтримується сталим)

$$\frac{d(r^{therm} z - \rho / r^{therm})}{d\tau} \approx \left( \frac{r^{therm}}{r^{kinet}} - \frac{r^{kinet}}{r^{therm}} \right) \Delta + \left( \frac{r^{bal}}{r^{therm}} - \frac{r^{therm}}{r^{bal}} \right) J \quad (8.31)$$

$$\frac{z}{\rho} \rightarrow \frac{\frac{\Delta}{r^{kinet}} - \frac{J}{r^{bal}}}{\frac{\Delta}{r^{kinet}} - \frac{J}{r^{bal}}} = \left( r^{kinet} \right)^{-2} \frac{\Delta - \frac{r^{kinet}}{r^{bal}} J}{\Delta - \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} J} \quad (8.32)$$

Для параметрів, використаних на Рис. 8.7, ми отримуємо асимптотичні значення співвідношення сторін, рівні 2,25, 4 і 7.75, які практично збігаються з результатами чисельних розрахунків, показаними на Рис. 8.7.

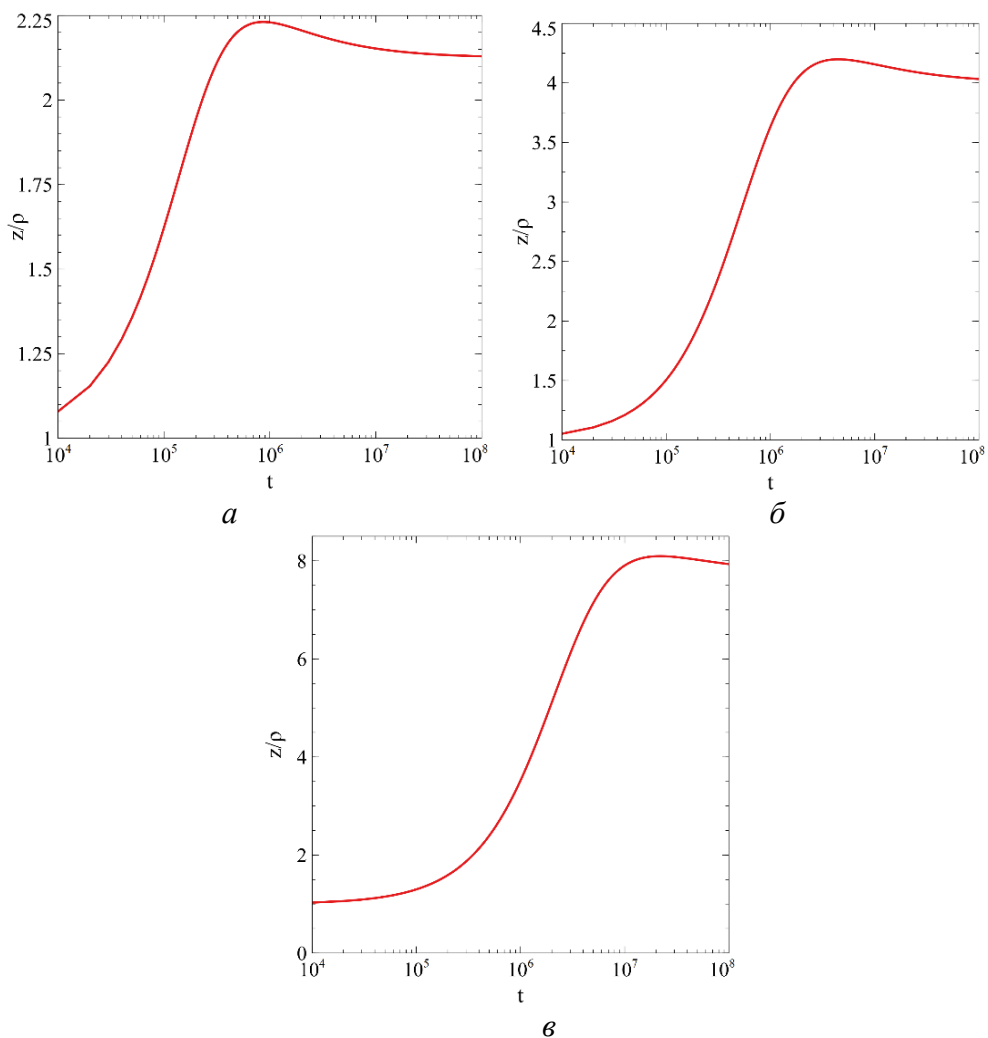


Рис. 8.7. Часові залежності параметра розміру при  $r^{kinet} = 1, r^{therm} = 1, r^{bal} = 2$  і різних інтенсивностях перемішування.  $J / \Delta = 0.3$ .

Отже, на цьому етапі асиметрія полягає у конкуренції між двома чинниками- асиметрією кінетики термально активованих приєднань / відривів та балістичних відривів на різних гранях. З рівняння (8.30) видно, що швидкість росту довжини прямує до нуля, якщо перенасичення прямує до  $\Delta_2 = \frac{r^{kinet}}{r^{bal}} J$ , а швидкість росту діаметра прямує до нуля, якщо  $\Delta \rightarrow \Delta_1 = \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} J$ . У цій роботі ми розглядаємо

випадак  $\frac{r^{bal}}{r^{kinet}} > 1$ , так що  $\Delta_1 > \Delta_2$ . Отже, можна очікувати, що на етапі коалесценції система оберє більше асимптотичне перенасичення  $\Delta_1 = \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} J = b_D J$ . У іншому випадку (якщо  $\Delta \leq \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} J$ ), відповідно до першого рівняння із (30), діаметри всіх стержнів зменшуватимуться до повного їх розчинення, що фізично неможливо на стадії росту та дозрівання. Натомість, коли  $\Delta \rightarrow \Delta_1 = \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} J$ , швидкість росту середньої довжини прямує до константи, а швидкість росту середнього діаметра зменшується, але залишається додатною. Тому, як ми побачимо в наступному пункті 8.3.3, з урахуванням зменшення перенасичення, параметр форми повинен зростати набагато швидше. Зазначимо, що в такому випадку не потрібна значно більша балістична ерозія в одному напрямку ніж в іншому: на стадії дозрівання навіть якщо балістичне співвідношення  $r^{bal} \equiv \sqrt{\frac{U_D}{U_L}}$  лише трохи більше за кінетичне  $r^{kinet} \equiv \sqrt{\frac{L_D}{L_l}}$  це призводить до необмеженого (у часі) збільшення параметра форми (але швидкість цього зростання, звісно, залежить від того, наскільки  $r_{bal}$  більше за  $r_{kinet}$ ). Цей ефект буде розглянуто у наступному підрозділі.

## 8.5. Стадія асимптотичного дозрівання

Тут ми концентруємося на етапі асимптотичного дозрівання при майже постійному об'ємі фази кластерів, який лише перерозподіляється між різними стержнями. У традиційно оброблених процесах дозрівання у закритих системах, перенасичення в навколишньому середовищі прямує до нуля, так що зародження нових частинок стає неможливим. Як наслідок, кількість частинок, що залишаються,  $N(t)$  зменшується. (Врешті-решт, “Залишиться лише один”, але такий випадок не піддається статистичному підходу.)

Можна припустити, що спочатку, відразу після ввімкнення перемішування, частинки порошку повинні принаймні частково розчинятися, а перенасичення має зростати. У асимптотиці, загальний об'єм батьківської фази наближається до деякого постійного значення, перенасичення також прямує до якоїсь константи, але ця константа не дорівнює нулю, на відміну від загального випадку дозрівання без перемішування. Незважаючи на ненульове перенасичення, зародкоутворенням нових частинок на стадії коалесценції можна



знехтувати, оскільки критичний розмір при перемішуванні (і відповідний нуклеаційний бар'єр) збільшується (див. рівняння (8.16)).

Тут ми аналітично розглядаємо лише асимптотичну поведінку дозрівання при перемішуванні. Нехай

$$b_D \equiv \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} > 1, b_l = 1/b_D \equiv \frac{r^{kinet}}{r^{bal}} < 1, J > 0, t \rightarrow \infty$$

У цьому випадку є тенденція до росту стержнів (у протилежному випадку слід очікувати ріст дисків). Тоді для достатньо пізнього етапу дозрівання перенасичення повинно прямувати до максимуму двох параметрів перемішування  $b_D J$ ,  $b_l J$ . Дійсно, інакше (якщо перенасичення менше  $b_D J$ ) всі швидкості росту діаметра є від'ємними, тому діаметри всіх циліндрів зменшаться до нуля, і питання коалесценції втратить зміст. Отже  $\Delta \rightarrow b_D J \equiv \frac{r^{bal}}{r^{kinet}} J$ . Тоді отримуємо

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{d\tau} &= r^{kinet} \left( (\Delta - b_D J) - \frac{r^{therm}}{\rho} - \frac{1/r^{therm}}{z} \right), \\ \frac{dz}{d\tau} &= \frac{1}{r^{kinet}} \left( (b_D - b_l) J - \frac{2r^{therm}}{\rho} \right). \end{aligned} \quad (8.33)$$

Друге з цих рівнянь приводить до висновку, що при асимптотично великих часах можна очікувати наступне:

$$(b_D - b_l) J \gg \frac{2r^{therm}}{\langle \rho \rangle},$$

тому

$$\begin{aligned} \frac{dz}{d\tau} &\approx \frac{1}{r^{kinet}} ((b_D - b_l) J) \approx const \text{ при } t \rightarrow \infty \Rightarrow, \\ \Rightarrow z_i(t) &\approx z_{i0} + \frac{b_D - b_l}{r^{kinet}} J \tau \Rightarrow \langle z \rangle \approx \frac{b_D - b_l}{r^{kinet}} J \tau \equiv V \tau \text{ при } t \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Таким чином, на асимптотичній стадії розподіл довжин стержнів буде змінюватися з постійною швидкістю і матиме майже постійну форму (яка утворюється на перехідній стадії) і без подальшого розширення. Таким чином, на дуже пізній стадії  $\langle z \rangle$  прямує до нескінченності набагато швидше, ніж діаметр. Отже, ми приходимо до наближеного рівняння для діаметрів:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{d\tau} &\approx r^{kinet} \left( \Delta' - \frac{r^{therm}}{\rho} \right) \\ \Delta' &\equiv (\Delta - b_D J) \end{aligned} \quad (8.35)$$

Це рівняння подібне до кінетичного рівняння росту зерна [23], запропонованого Хіллертом за аналогією до моделі ЛСВ для дозрівання [24,25]. Це повинно призвести до параболічного росту середнього діаметра

$$\langle \rho \rangle^2 \sim \tau, \Delta' \equiv (\Delta - b_D J) \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}} \quad (8.36)$$

Модель Хіллера використовує обмеження постійної загальної площі в 2D структурі зерна ( $\sum_i^{N(t)} R_i^2 \approx const$ ) або постійний загальний об'єм ( $\sum_i^{N(t)} R_i^3 \approx const$ ). У нашому випадку ми також використовуємо обмеження майже постійного об'єму, але для іншої геометрії (стержні замість сфер) і із середньою довжиною, що росте з часом швидше, ніж діаметр ( $\sum_i^{N(t)} \rho_i^2 z_i \approx const$ ). Тому можна очікувати, що асимптотичний розподіл розмірів буде відрізнятися від розподілу діаметрів Хіллера:

$$g^{Hillert}(\rho) = const \cdot \frac{(\rho / \rho_{crit})^2}{(2 - \rho / \rho_{crit})^4} \exp\left(\frac{-4\rho / \rho_{crit}}{2 - \rho / \rho_{crit}}\right) \quad (8.37)$$

Перевіримо це шляхом прямої підстановки.

З рівнянь (8.34) та (8.35) випливає, що функція розподілу розмірів матиме вигляд добутку:

$$f(\rho, z, \tau) = f_\rho(\rho, \tau) \varphi(z - V\tau), \text{ де } V = \frac{b_D - b_l}{r^{kinet}} J. \quad (8.38)$$

Тут  $f_\rho(\rho, \tau) d\rho$  - це кількість циліндрів на одиницю об'єму з діаметрами в інтервалі  $(\rho, \rho + d\rho)$ ,  $\varphi(z) dz$  це ймовірність, що будь-який циліндр має довжину в інтервалі  $(z, z + dz)$ .

При цьому  $n(\tau) = \int_0^\infty f_\rho(\rho, \tau) d\rho$  - це число всіх циліндрів на одиницю об'єму, тобто

$$1 = \int_{V\tau}^\infty \varphi(z - V\tau) dz \quad (8.39)$$

Загальний об'єм усіх нанопоясків на одиницю об'єму має прямувати до константи,

$$\begin{aligned}
& \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} \rho^2 f_{\rho}(\rho, \tau) d\rho \int_{V\tau}^{\infty} z \varphi(z - V\tau) dz = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} \rho^2 f_{\rho}(\rho, \tau) d\rho \cdot \bar{z} \rightarrow const \Rightarrow \\
& \Rightarrow \int_0^{\infty} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \tau} (f_{\rho}(\rho, \tau)) d\rho \cdot \bar{z} + \int_0^{\infty} \rho^2 f_{\rho}(\rho, \tau) d\rho \cdot \frac{d\bar{z}}{d\tau} = 0 \Rightarrow \\
& \Rightarrow - \int_0^{\infty} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \left( r^{kinet} \left( \Delta' - \frac{r^{therm}}{\rho} \right) f_{\rho}(\rho, \tau) \right) d\rho \cdot V\tau + \\
& + \int_0^{\infty} f_{\rho}(\rho, \tau) d\rho \cdot \langle \rho^2 \rangle V = 0 \Rightarrow \\
& \Rightarrow - \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \left( r^{kinet} \left( \Delta' - \frac{r^{therm}}{\rho} \right) f_{\rho}(\rho, \tau) \right) \right) d\rho \cdot \tau + \\
& + \int_0^{\infty} 2\rho \left( r^{kinet} \left( \Delta' - \frac{r^{therm}}{\rho} \right) f_{\rho}(\rho, \tau) \right) d\rho \cdot \tau + \\
& + \int_0^{\infty} f_{\rho}(\rho, \tau) d\rho \cdot \langle \rho^2 \rangle = 0 \Rightarrow \\
& \Rightarrow 0 + 2r^{kinet} \Delta' \langle \rho \rangle \tau - 2r^{kinet} r^{therm} \tau + \langle \rho^2 \rangle = 0 \Rightarrow \\
& \Rightarrow \Delta' \equiv \Delta - b_D J = \frac{r^{therm}}{\langle \rho \rangle} - \frac{\langle \rho^2 \rangle}{2r^{kinet} \langle \rho \rangle \tau}.
\end{aligned} \tag{8.40}$$

Отже,

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho}{d\tau} & \approx r^{kinet} \left( \frac{r^{therm}}{\langle \rho \rangle} - \frac{\langle \rho^2 \rangle}{2r^{kinet} \langle \rho \rangle \tau} - \frac{r^{therm}}{\rho} \right) = \\
& = r^{kinet} r^{therm} \left( \frac{1}{\langle \rho \rangle} \left( 1 - \frac{\langle \rho^2 \rangle}{2r^{kinet} r^{therm} \tau} \right) - \frac{1}{\rho} \right)
\end{aligned} \tag{8.41}$$

Отже, в асимптотиці розподіл за діаметрами задовольняє наступне наближене рівняння:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_{\rho}}{\partial \tau} & = - \frac{\partial}{\partial \rho} \left( r^{kinet} r^{therm} \left( \frac{1}{\langle \rho \rangle} \left( 1 - \frac{\langle \rho^2 \rangle}{2r^{kinet} r^{therm} \tau} \right) - \frac{1}{\rho} \right) f_{\rho} \right) = \\
& = - r^{kinet} r^{therm} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \left( \frac{1}{\rho_{crit}} - \frac{1}{\rho} \right) f_{\rho} \right)
\end{aligned} \tag{8.42}$$

Тут критичний діаметр визначається як

$$\rho_{crit} = \frac{\langle \rho \rangle}{\left(1 - \frac{\langle \rho^2 \rangle}{2r^{kinet} r^{therm} \tau}\right)} \quad (8.43)$$

Ми можемо шукати розв'язок рівняння (8.42) у такій формі:

$$f_\rho = \Psi(\tau) g\left(\frac{\rho}{\rho_{crit}}\right), \quad \int_0^\infty g(x) dx = 1 \quad (8.44)$$

$$\Psi(\tau) = \frac{n(\tau)}{\rho_{crit}(\tau)} \quad (8.45)$$

Тут  $n(\tau)$  – це число стержнів на одиницю об'єму. Його добуток на середній квадрат діаметра ( $\langle \rho^2 \rangle \sim \tau$ ) та середню довжину ( $\langle z \rangle \sim \tau$ ) повинен бути асимптотичною константою на стадії коалесценції. Це означає, що

$$n(\tau) \sim \frac{const}{\langle \rho^2 \rangle \langle z \rangle} \sim \tau^{-2} \quad (8.46)$$

Тоді, відповідно до рівняння (8.45)

$$\Psi(\tau) = const \cdot \tau^{-5/2} \quad (8.47)$$

Розв'язок рівняння (8.42) у формі (8.44) з в'язю на об'єм (8.46) знаходиться шляхом простих але трохи довгих перетворень. (Ми використали математичні прийоми, розроблені у [16], але можна також піти шляхом широко відомого підходу класичних статей ЛСВ або взяти інформацію з книжки [14]). У будь-якому разі, будь-хто може перевірити цей розв'язок прямою підстановкою

$$\rho_{crit} = \sqrt{\frac{1}{2} r^{kinet} r^{therm} \tau} \quad (8.48)$$

$$g\left(x = \rho / \rho_{crit}\right) = const \cdot \frac{(\rho / \rho_{crit})^4}{(2 - \rho / \rho_{crit})^6} \exp\left(\frac{-4\rho / \rho_{crit}}{2 - \rho / \rho_{crit}}\right),$$

$$\langle x \rangle = \frac{13}{16}, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{3}{4}, \quad \langle x \rangle = 1 - \frac{1}{4} \langle x^2 \rangle$$

$$\sqrt{\langle \rho^2 \rangle} = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad \rho_{crit} = \sqrt{\frac{3}{8} r^{kinet} r^{therm} \tau} \quad (8.49)$$

Можна побачити, що рівняння (49) містить ту саму експоненту, що є в розподілі Хіллера (37), але степені множників перед експонентою відрізняються – див. Рис. 8.8.

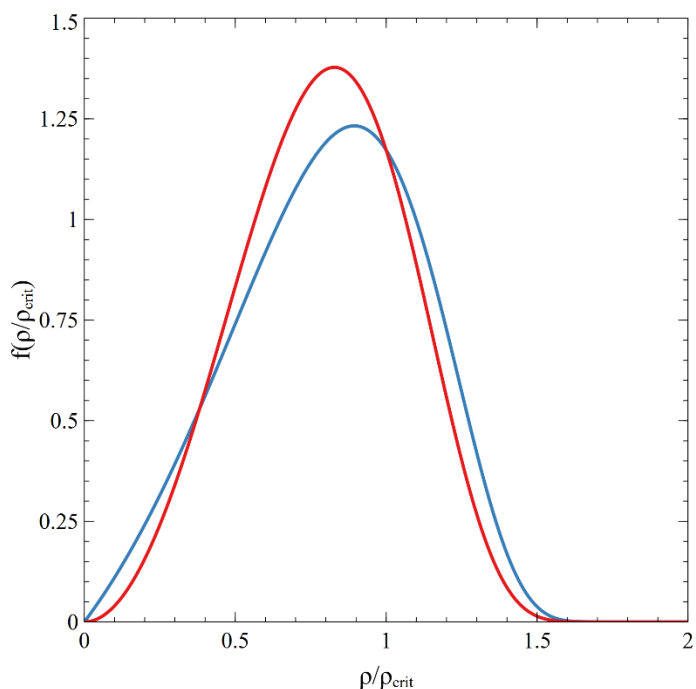


Рис.8.8. Порівняння нормалізованого розподілу діаметрів(синя лінія, рівняння(49)) з розподілом Хіллєрта (червона лінія, рівняння (37)).

Отже, в асимптотичній області при тривалому перемішуванні, середня довжина пропорційна часу, а середній діаметр пропорційний квадратному кореню з часу. Це означає, що на стадії коалесценції при інтенсивному перемішуванні, параметр розміру може рости необмежено.

## Обговорення і висновки

1. Процеси перерозподілу між різними частинками та між різними гранями однієї частинки дуже складні. У цій роботі ми розглядаємо лише найпростіше наближення такого перерозподілу (додавання швидкостей балістичного відриву). Така модифікація, в ізотропному випадку, просто перевизначила б ефективне перенасичення. У анізотропному випадку, коли балістичні члени є різними на різних гранях, вони зумовлюють набагато цікавішу поведінку.

2. На етапі зародкоутворення, навіть якщо стохастичні члени вимкнені, простір розмірів містить три області: (1) абсолютно нестабільну (зародок зменшується в об'ємі до нуля за будь-яких кінетичних коефіцієнтів), (2) абсолютно стабільну (зародки збільшують свій об'єм за будь-яких кінетичних коефіцієнтів) та (3) перехідну

область, в якій доля частинки (зникнення або ріст) визначається набором кінетичних коефіцієнтів.

3. Перемішування зміщує границі цих областей і навіть може унеможливити зародкоутворення.

4. На стадії росту можна запропонувати принаймні дві можливі причини анізотропного росту видовжених частинок: (1) велика анізотропія кінетичних чинників росту / розчинення у двох напрямках ( $r^{\text{therm}} \ll 1, L_D \ll L_l$ ), (2) помірна анізотропія балістичних членів ( $r^{\text{bal}}/r^{\text{therm}} > 1, U_D/L_D > U_l/L_l$ ). У цьому розділі ми концентрувались на аналізі другої причини. Ми демонструємо, що ця можливість дає результати, які якісно подібні до деяких експериментальних даних [1,2] (великий середній параметр розміру  $l/D$  після тривалого перемішування та приблизно лінійна залежність середньої довжини від інтенсивності перемішування).

5. При перемішуванні на етапі росту обидва розміри з часом зростають, так що параметр форми прямує до константи, визначеної рівнянням (32), залежно від інтенсивності перемішування.

6. На пізніх стадіях дозрівання середня довжина лінійно прямує до нескінченності з часом (швидкість росту пропорційна балістичному множнику,  $J$ ), середній діаметр зростає параболічно, а параметр форми з часом прямує до нескінченності.

7. Асимптотичний розподіл діаметрів задовольняє модифікованому співвідношенню Хіллєрта (8.49).

8. У майбутніх дослідженнях слід звернути особливу увагу на анізотропне гетерогенне зародкоутворення на гранях при перемішуванні. Це частина загальної проблеми кристалізації, індукованої потоком, що відома в науці про полімери [26,27].

---

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 8:

1. Gusak, A., Huriev, Y., Malyi, O. I., & Tang, Y. (2020). Elementary models of the “flux driven anti-ripening” during nanobelt growth. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(17), 9740-9748. <https://doi.org/10.1039/C9CP06337D>
2. Gusak, A., Huriev, Y., & Schmelzer, J. W. (2020). Anisotropic Nucleation, Growth and Ripening under Stirring—A Phenomenological Model. *Entropy*, 22(11), 1254.. <https://doi.org/10.3390/e22111254>
3. Tang, Y.; Zhang, Y.; Deng, J.; Qi, D.; Leow, W.R.; Wei, J.; Yin, S.; Dong, Z.; Yazami, R.; Chen, Z.; et al. Unravelling the correlation between the aspect ratio of nanotubular structures and their electrochemical performance to achieve high-rate and long-life lithium-ion batteries. *Angew. Chem.* 2014, 126, 13706–13710. [doi:10.1002/ange.201406719](https://doi.org/10.1002/ange.201406719).

4. Rui, X.; Tang, Y.; Malyi, O.I.; Gusak, A.; Zhang, Y.; Persson, C.; Chen, X.; Chen, Z.; Yan, Q. Ambient dissolution–recrystallization towards large-scale preparation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanobelts for high-energy battery applications. *Nano Energy* 2016, 22, 583–593, doi:[10.1016/j.nanoen.2016.03.001](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.001).
5. Ziabicki, A. Generalized theory of nucleation kinetics. I. General formulations. *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 4368–4374, doi:[10.1063/1.1668002](https://doi.org/10.1063/1.1668002).
6. Adzhemyan, L.T.; Eroshkin, Y.A.; Shchekin, A.K.; Babintsev, I.A. Improved kinetic description of fast relaxation of cylindrical micelles. *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 2019, 518, 299–311, doi:[10.1016/j.physa.2018.11.057](https://doi.org/10.1016/j.physa.2018.11.057).
7. Kaischew, R., Stoyanov, S., & Kashchiev, D. (1981). Recent investigations on nucleation and crystal growth processes. *Journal of Crystal Growth*, 1981, 52, 3–13, [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90163-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90163-9)
8. Kitayama, M.; Hirao, K.; Toriyama, M.; Kanzaki, S. Modeling and simulation of grain growth in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—I. Anisotropic Ostwald ripening. *Acta Mater.* 1998, 46, 6541–6550, doi:[10.1016/S1359-6454\(98\)00290-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00290-0).
9. Martin, G. Phase stability under irradiation: Ballistic effects. *Phys. Rev. B* 1984, 30, 1424, doi:[10.1103/PhysRevB.30.1424](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.1424).
10. Bellon, P.; Martin, G. Irradiation-induced formation of metastable phases: A master-equation approach. *Phys. Rev. B* 1988, 38, 2570, doi:[10.1103/PhysRevB.38.2570](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.2570).
11. Enrique, R.A.; Bellon, P. Nonequilibrium fluctuations, effective temperature, and effective interactions driven by irradiation of alloys. *Phys. Rev. B* 2004, 70, 224106, doi:[10.1103/PhysRevB.70.224106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.224106).
12. Martin, G. Modelling materials driven far from equilibrium. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1998, 3, 552–557, doi:[10.1016/S1359-0286\(98\)80024-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(98)80024-7).
13. Vaks, V.G.; Kamyshenko, V.V. On the theory of open systems: statistical thermodynamics and decomposition type phase transitions for the model of an alloy under irradiation. *Phys. Lett. A* 1993, 177, 269–274, doi:[10.1016/0375-9601\(93\)90039-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(93)90039-3).
14. Slezov, V.V. *Kinetics of First Order Phase Transitions*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2009.
15. Ludwig, F.P.; Schmelzer, J. Cluster formation and growth in segregation processes with constant rates of supply of monomers. *Z. Phys. Chem.* 1995, 192, 155–167, doi:[10.1524/zpch.1995.192.Part\\_2.155](https://doi.org/10.1524/zpch.1995.192.Part_2.155).
16. Beenakker, C.W.J.; Ross, J. Theory of Ostwald ripening for open systems. *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 4710–4714, doi:[10.1063/1.448995](https://doi.org/10.1063/1.448995).

17. Gusak, A.M.; Tu, K.N. Kinetic theory of flux-driven ripening. *Phys. Rev. B* 2002, *66*, 115403, doi:10.1103/PhysRevB.66.115403.
18. Gusak, A.M.; Hodaj, F.; Schmitz, G. Flux-driven nucleation at interfaces during reactive diffusion. *Philos. Mag. Lett.* 2011, *91*, 610–620, doi:10.1080/09500839.2011.600257.
19. Gusak, A.; Storozhuk, N. Diffusion-Controlled Phase Transformations in Open Systems. In *Handbook of Solid State Diffusion*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; Volume 2, pp. 37–100.
20. Gusak, A.M.; Hodaj, F.; Bogatyrev, A.O. Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *J. Phys. Condens. Matter* 2001, *13*, 2767.
21. Glansdorff, P.; Prigogine, I. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability, and Fluctuations*; Wiley: London, UK, 1971.
22. Erdélyi, Z.; Balogh, Z.; Beke, D.L. Kinetic critical radius in nucleation and growth processes—Trapping effect. *Acta Mater.* 2010, *58*, 5639–5645, doi:10.1016/j.actamat.2010.06.037.
23. Hillert, M. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metall.* 1965, *13*, 227–238, doi:10.1016/0001-6160(65)90200-2.
24. Lifshitz, I.M.; Slezov, V.V. Kinetics of diffusive decomposition of supersaturated solid solutions. *Sov. Phys. JETP* 1959, *35*, 331.
25. Wagner, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-reifung). *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1961, *65*, 581–591, doi:10.1002/bbpc.19610650704.
26. Peters, G.W.; Balzano, L.; Steenbakkens, R.J. Flow-induced crystallization. In *Handbook of Polymer Crystallization*; Wiley: Hoboken, NJ, USA; 2013; pp. 399–431.
27. Wang, Z.; Ma, Z.; Li, L. Flow-induced crystallization of polymers: Molecular and thermodynamic considerations. *Macromolecules* 2016, *49*, 1505–1517, doi:10.1021/acs.macromol.5b02688.



## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА РЕДАКТОРА	3
РОЗДІЛ 1	
ВЗАЄМНА І РЕАКЦІЙНА ДИФУЗІЯ – ЦЕ ЦІКАВО	8
1.1. Конкуренція фаз	8
1.2. Утворення та колапс пустотілих оболонок – носіїв антиракових ліків	11
1.3. Ще раз про конкуренцію К-стоків і F-стоків – способи пригнічення пороутворення	14
1.4. Біфуркації та кінетичні нестабільності кіркендаллових площин при взаємній дифузії	15
Список використаних джерел до розділу 1	19
РОЗДІЛ 2	
ДИФУЗІЙНА КОНКУРЕНЦІЯ ФАЗ – ОСНОВНІ УЯВЛЕННЯ	22
2.1. Стандартна модель і проблема аномалій	22
2.2. Критерії пригнічення і росту фаз (наближення нелімітованого зародкоутворення)	31
2.3. Інкубаційний час	33
2.4. Чи можна сподіватися на винахідливість природи: Труднощі зародкоутворення. Концепція метаквазірівноваги	35
2.5. Пригнічення проміжної фази твердими розчинами	38
2.5.1. Нелімітоване зародкоутворення	39
2.5.2. Врахування скінченної швидкості утворення зародків	41
2.6. Конкуренція фаз у моделі розділеної пари	42
2.7. Основні теоретичні передбачення кінетичного та термодинамічного пригнічення росту проміжних фаз в твердотільних реакціях	46
2.8. Експериментальні підтвердження концептів кінетичного і термодинамічного пригнічення	50
2.8.1. Твердофазні реакції дифузійної аморфізації	50
2.8.2. Фазоутворення та конкуренція фаз в багатошарових системах	51
2.8.3. Зародкоутворення першої фази в дифузійній парі Co-Al	51
2.8.4. Фазоутворення в Cu-Si системах [45]	52
2.8.5. Фазоутворення в Ni-Si системах [46]	52
2.8.6. Фазоутворення в Ni-Al системах при СВС-реакціях [48]	52
2.8.7. Фазоутворення в системі мідь-рідке олово	52
Список використаних джерел до розділу 2	56

РОЗДІЛ 3	
НОВІ ФЕНОМЕНОЛОГІЧНІ МОДЕЛІ РЕАКЦІЙНОЇ ДИФУЗІЇ	60
3.1. Узагальнення концепції інтегрального коефіцієнта дифузії Вагнера	60
3.1.1. Інтегральний коефіцієнт дифузії по всій дифузійній зоні	62
3.1.2. Модифікація схеми Матано для прямого обчислення коефіцієнта Вагнера одиничної фази	63
3.1.3. Перевірка комп'ютерним експериментом: Порівняння двох шляхів визначення коефіцієнта Вагнера при рості прошарку фази В2 в дифузійній парі	64
3.1.3.1. Побудова фазових діаграм (і рівноважних концентрацій) методом дифузійних пар	65
3.1.3.2. Ріст фаз у парі А-В	66
3.1.3.3. Знаходження інтегрального коефіцієнта Вагнера з комп'ютерного експерименту з дифузійної пари в межах концентраційної області гомогенності фази АВ	68
Висновки до параграфу 3.1	69
Список використаних джерел до параграфу 3.1	69
3.2. Індукований потоком латеральний ріст зерен при реакційній дифузії	71
3.2.1. Вступ	71
3.2.2. Модель 1	73
3.2.3. Модель 2	74
3.2.4. Більш строга версія моделі 2	77
3.2.5. Врахування ненульових початкових умов для середнього латерального розміру зерен	79
Висновки до параграфу 3.2	81
Список використаних джерел до параграфу 3.2	81
3.3. Швидкий ріст зерен $Cu_6Sn_5$ на завершальній стадії реакції у зразках мідь-рідке олово-мідь	84
3.3.1. Основні наближення	86
3.3.2. Основні рівняння	87
Додаток до параграфу 3.3. Оцінка товщини рідкого каналу	95
Список використаних джерел до параграфу 3.3	96
3.4. Індукований витоком олова комірковий розпад $Cu_6Sn_5$ у відкритій системі з утворенням пористої фази $Cu_3Sn$	98
3.4.1. Вступ	98
3.4.2. Експериментальні спостереження формування пористого $Cu_3Sn$	99
3.4.3. Необхідні і достатні умови утворення $Cu_3Sn$	102

3.4.3.1	Чи може бути, що $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ спочатку розпадається на $\text{Cu}_3\text{Sn}$ і олово, яке потім дифундує назовні, лишаючи позаду пусті канали?	103
3.4.3.2.	Акумуляція розтягуючих напруг під час росту прошарку $\text{Cu}_3\text{Sn}$ між $\text{Cu}$ і $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	104
3.4.3.3.	Комірковий розпад на $\text{Cu}_3\text{Sn}$ і пори	105
3.4.4.	Кінетична модель індукованого потоком коміркового розпаду	106
3.4.4.1.	«Ліва» частина, $ y  < a/2$ : Дифузія олова вздовж інтерфейсу $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$	108
3.4.4.2.	«Права» частина», $a/2 <  y  < a/2 + b, ( y - (a+b)/2  < b/2)$ : Дифузія олова вздовж інтерфейсу $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{порожнина}$	110
	Висновки до параграфу 3.4	113
	Список використаних джерел до параграфу 3.4	114
3.5.	Кінетична модель реакцій у потрійній системі Sn-Zn-Cu	116
	Список використаних джерел до параграфу 3.5	121
3.6.	Пороутворення під час реакції міді з припоєм на основі олова	123
3.6.1.	Вступ	123
3.6.2.	Опис взаємної дифузії з урахуванням нерівноважних вакансій	124
3.6.3.	Ріст фази з нерівноважними вакансіями – стаціонарне наближення	127
3.6.4.	Кінетика еволюції пори і «кінетичне пінігування»	131
	Список використаних джерел до параграфу 3.6	133

## РОЗДІЛ 4

	ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ МІДІ НА ФАЗО- ТА ПОРОУТВОРЕННЯ ЗА ТВЕРДОФАЗНОЇ РЕАКЦІЇ МІДЬ/ОЛОВО	135
4.1.	Загальний опис системи	135
4.2.	Опис експерименту	138
4.2.1.	Підготовка зразків	139
4.2.2.	Побудова поляризаційної кривої	140
4.3.	Аналіз експериментальних даних	141
4.3.1.	Інтегральний аналіз дефектності	144
4.3.2.	Процедура отримання та дифузійний відпал зразків	146
4.3.3.	Характеризування зони контакту зразка	147
4.4.	Результати та обговорення	148

4.4.1. Характерні РЕМ-зображення контактної зони після відпалу	148
4.4.2. Аналіз дифузійної зони та статистичні залежності пор вздовж та поперек інтерфейсу	150
4.4.2.1. Середні товщини суцільних прошарків фаз $\eta$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> та $\varepsilon$ -Cu <sub>3</sub> Sn	150
Висновки до Розділу 4	158
Список використаних джерел до Розділу 4	159

## РОЗДІЛ 5

### ДИFUZІЙНО-КОНТРОЛЬОВАНИЙ САМОПОШИРЮВАНИЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ У МУЛЬТИШАРУВАТИХ ФОЛІЯХ З НАНОРОЗМІРНИМ ПЕРІОДОМ БІНАРНИХ ПРОШАРКІВ

5.1. Базова модель	165
5.1.1. Геометрія базової моделі	165
5.1.2. Коефіцієнт дифузії й теплові ефекти при екзотермічній реакційній дифузії	167
5.1.3. Розрахунок термодинамічних стимулів у багатофазній системі	169
5.2. Феноменологічний опис одностадійної реакції (з ростом однієї проміжної фази) у стаціонарному режимі	171
5.2.1. Основні розрахункові співвідношення	172
5.2.2. Аналіз профілів температури та швидкості СВС-фронт	174
5.3. Урахування впливу вакансійної підсистеми	176
5.3.1. Роль інерційності вакансійної підсистеми	177
5.3.2. Роль вакансійного пересичення у мультишаруватих фоліях	180
5.4. Феноменологічний опис двостадійної реакції (з послідовним ростом двох проміжних фаз) у стаціонарному режимі	181
5.4.1. Модель	182
5.4.2. Аналіз швидкості та температури	186
5.5. Аналітичні оцінки швидкості та температури фронту СВС	190
5.5.1. Аналітична оцінка для одностадійної реакції	191
5.5.2. Причини немонотонності швидкості фронту від періоду мультишару	193
5.5.3. Аналітична оцінка температури і швидкості фронту двостадійної реакції	194
5.5.4. Скейлінгові залежності	198
5.6. Вплив тепловідведення на СВС-фронт у фоліях	199
5.6.1. Аналітична оцінка критерію горіння/гасіння СВС-реакції у фолії	200

5.6.2. Самоузгоджений розрахунок температури і швидкості фронту в умовах тепловідведення	204
5.6.3. Залежність критичної товщини фолії від енергії фазоутворення й енергії активації дифузії	207
5.6.4. Самозаймання фолій і його роль у технологіях нероз'ємних з'єднань	208
5.7. Феноменологічний опис нестационарного режиму СВС	210
5.7.1. Аналіз характеристик фронту у нестационарному режимі при одностадійній реакції без тепловідведення	210
5.7.2. Умови виникнення осциляційного режиму при одностадійній реакції без зовнішнього тепловідведення	215
5.8. Обернена задача для одностадійної реакції	218
5.8.1. Основні розрахункові співвідношення для оберненої задачі	219
5.8.2. Техніка вимірювання температури та швидкості СВС	221
5.8.3. Аналіз експериментальних залежностей температури і швидкості фронту від часу старіння	223
5.8.4. Вплив вакансійної підсистеми на ріст початкового прошарку фази	224
5.8.5. Оцінка термодинамічного стимулу та коефіцієнта дифузії	227
5.8.6. Урахування зовнішнього тепловідведення	228
5.9. Обернена задача для багатостадійної реакції	233
5.9.1. Стадійність і багатофазність СВС-реакції	233
5.9.2. Обернена задача для двостадійної реакції	236
5.9.3. Обернена задача для багатостадійної реакції	240
5.9.4. Аналіз експериментальних залежностей	241
5.9.5. Аналіз впливу стадійності СВС-реакції на морфологію поверхні фолій	245
5.10. Використання мезоскопічного підходу для моделювання конкурентного фазоутворення у багатофазній системі в неізотермічних умовах	248
5.10.1. Опис мезоскопічної моделі без тепловідведення	250
5.10.2. Ізотермічний (відпал) та неізотермічний (СВС) процеси у мезоскопічній моделі	257
5.10.3. Аналіз критерію горіння/гасіння у багатофазній системі в рамках мезоскопічного підходу	260
Висновки до розділу 5	263
Список використаних джерел до Розділу 5	266

РОЗДІЛ 6	
ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПАДУ І ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО	273
6.1. Залежність інкубаційного часу від концентрації твердого розчину – стохастичний метод середнього поля vs Монте-Карло метод	273
6.1.1. Застосування класичної теорії нуклеації (CNT) до розпаду метастабільного регулярного твердого розчину	274
6.1.1.1. Аналітичні наближення для малих пересичень	275
6.1.1.2. Чисельні результати для довільних пересичень	276
6.1.2. Монте-Карло моделювання зародкоутворення	280
6.1.2.1. Фазова діаграма, розрахована за Монте-Карло моделлю	280
6.1.2.2. Критерій зародкоутворення для Монте-Карло моделювання	281
6.1.2.3. Результати комп'ютерного експерименту	283
6.1.3. Моделювання зародкоутворення SKMF методом	286
6.1.3.1. Залежність інкубаційного часу від амплітуди шуму	287
6.1.3.2. Залежність інкубаційного часу від пересичення твердого розчину при різних температурах	287
6.1.4. Порівняння Монте-Карло з екстрапольованим SKMF	289
6.2. Зародкоутворення в полі градієнта концентрації: Монте-Карло моделювання	291
6.2.1. Формування впорядкованої фази L10 в полі різкого градієнта концентрації	291
6.2.2. Формування фази B2 в полі різкого градієнта концентрації	292
6.3. Альтернативні алгоритми моделювання одночасного впорядкування та росту проміжних фаз під час реакційної дифузії	293
6.3.1. Концепція “Локального дальнього параметра порядку” (LLRO)	296
6.3.1.1. Фаза B2 з ОЦК решіткою	297
6.3.1.2. Фаза L10 з ГЦК решіткою	298
6.3.1.3. Фаза L12 з ГЦК решіткою	299
6.3.2. Врахування взаємодії у другій координаційній сфері	301
6.3.2.1. Дифузійна пара з ГЦК решіткою	301
6.3.2.2. Дифузійна пара з ОЦК решіткою	306
6.3.3. Врахування взаємодій, що залежать від локального оточення	308

6.3.3.1. Основні рівняння	308
6.3.3.2. Моделювання росту АВ прошарків в дифузійній парі з ГЦК решіткою	309
6.3.3.3. Моделювання росту та конкуренції ІМС у дифузійних парах з ГЦК решіткою	311
6.3.4. Моделювання фазового росту та конкуренції з використанням RTA алгоритму	313
Висновки до розділу 6	317
Список використаних джерел до Розділу 6	318

## РОЗДІЛ 7

КОНКУРЕНЦІЯ ПРОМІЖНИХ ВПОРЯДКОВАНИХ ФАЗ ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ – ПОРІВНЯННЯ АНАЛІТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ І СЕРЕДНЬО-ПОЛЬОВОЇ КІНЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ	322
7.1. Вступ	322
7.2. Особливості опису дифузійного росту впорядкованих фаз методом середнього поля	325
7.2.1. Основи методу КМФ	325
7.2.2. Стаціонарна асимптотика 3D-модифікації кінетичного методу середнього поля	326
7.2.3. Еволюція в часі вільної енергії – аналог Н-теореми	327
7.3. Стохастичний розвиток кінетичного методу середнього поля	330
7.4. Термодинаміка сплавів, вибір параметрів та побудова діаграми стану	333
7.5. Ріст однієї проміжної фази в парі А-АВ	335
7.5.1. Моделювання утворення і росту одиночної фази методом SKMF	335
7.5.1.1. Моделювання утворення і росту фази АЗВ методом SKMF	335
7.5.1.2. Моделювання утворення і росту фази АВ у парі АЗВ-АВЗ методом SKMF	338
7.5.2. Аналітичний розв'язок для задачі росту одиночної проміжної фази	340
7.5.2.1. Аналітичний розв'язок для росту фази АЗВ	340
7.5.2.2. Аналітичний розв'язок для росту фази АВ	340
7.5.3. Визначення ширини інтервалу гомогенності фази із аналізу дифузійних пар	341
7.5.4. Визначення коефіцієнту взаємної дифузії методом Матано у проміжній фазі	342
7.6. Ріст і конкуренція фаз в інкрементальній парі А-АВЗ	344

7.6.1. Визначення кінетики одночасного росту фаз на далекій стадії при $M=0$	344
7.6.2. Вплив дифузійної асиметрії на конкуренцію фаз АЗВ та АВ на далеких стадіях	344
7.6.3. Пригнічення фази АЗВ на початковій стадії за рахунок дифузійної асиметрії	346
7.6.4. Аналітична модель конкуренції фаз на далекій стадії та її порівняння з результатами SKMF	346
7.6.5. Порівняння аналітики та моделі	347
7.6.5.1. Симетричний випадок ( $M=0$ )	347
7.6.5.2. Асиметричний випадок ( $M \neq 0$ )	348
7.7. Ріст і конкуренція трьох фаз у парі А–В	348
Висновки до розділу 7	351
Список використаних джерел до Розділу 7	351

## РОЗДІЛ 8

### УТВОРЕННЯ ТА КОАЛЕСЦЕНЦІЯ АНСАМБЛІВ НАНОВОЛОКОН ТА НАНОПОЯСІВ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ПРИ ІНТЕНСИВНОМУ ПЕРЕМІШУВАННІ ЇХ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

8.1. Вступ	353
8.2. Методи (Основні рівняння)	356
8.3. Результати	360
8.3.1. Особливості анізотропного зародкоутворення	360
8.3.1.1. Деякі вступні коментарі	360
8.3.1.2. Анізотропне зародкоутворення без перемішування	361
8.3.2. Анізотропне зародкоутворення при перемішуванні	369
8.4. Стадія росту (при сталому перенасиченні)	374
8.5. Стадія асимптотичного дозрівання	376
Обговорення і висновки	381
Список використаних джерел до Розділу 8	382