

PACS numbers: 68.65.Ac, 66.30.Ny, 66.30.Pa, 61.72.Cc

## Осциляционный режим ВСС-реакций у мультишаровых плёнок

О. А. Остапешевська, Т. В. Запорожець

*Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького,  
бульв. Шевченка, 79,  
18031 Черкаси, Україна*

Створено напіваналітичну модель, яка дозволяє досліджувати у неізотермічних нестационарних умовах ріст однієї проміжної фази у результаті реакційної дифузії у плоскій бінарній парі, зокрема у процесі ВСС у багатшарових фольгах з нанометричним періодом мультишару. Досліджено вплив параметрів бінарної системи та характеристик мультишарових фольг на режими протікання ВСС-реакції. Отримано фазову діаграму гасіння і горіння у стаціонарному та осциляційному режимах в залежності від ефективності фольги, та від співвідношення теплового ефекту металохімічної реакції та її енергетичного бар'єру.

Создана полуаналитическая модель, которая позволяет исследовать в не-изотермических нестационарных условиях рост одной промежуточной фазы в результате реакционной диффузии в плоской бинарной паре, в частности в процессе ШС в многослойных фольгах с наноразмерным периодом мультишара. Исследовано влияние параметров бинарной системы и характеристик многослойных фольг на режимы протекания ШС-реакции. Получена фазовая диаграмма гашения и горения в стационарном и осцилляционном режимах в зависимости от эффективности фольги и от соотношения теплового эффекта металлохимической реакции и её энергетического барьера.

A semianalytic model, which allows us to investigate the growth of one intermediate phase in nonisothermal nonstationary conditions as a result of reaction diffusion in plane binary system, in particular in SHS process in multilayer foils, was created. The influence of binary system parameters and multilayer foils characteristics on regimes of SHS was investigated. The phase diagram of quenching and burning for steady-state and oscillation regimes depending on foil efficiency and on ratio of heat effect of metal chemical reaction and its energy barrier, was obtained.

**Ключові слова:** ВСС, тонка плівка, теплопровідність, реакційна дифузія,

осциляції, моделювання.

(Отримано 16 листопада 2011 р.)

## 1. ВСТУП

Явище високотемпературного синтезу, що самопоширюється, (ВСС) у порошкових системах було відкрито ще у 1967 році, але й зараз не припиняються дослідження типів горіння, дифузійних систем, способів ініціації ВСС, режимів поширення фронту горіння, застосування синтезу та продуктів його реакції [1]. Отримання багат шарових структур із нанометричною товщиною прошарків стало принципово важливим кроком для можливості ВСС-реакції у шаруватих структурах. На сьогодні методи вакуумного осадження [2] і магнетронного розпилення [3] на охолоджену підложку дозволяють отримувати фольги товщиною до десяти мікрон, що містять тисячі по черезних прошарків двох хімічних елементів з періодом мультишару у кілька десятків нанометрів. Швидкість протікання реакції у таких фольгах досягає десятків метрів за секунду, а геометрія шаруватих систем дозволяє забезпечити локалізацію зони безгазового горіння й контролювати розігрів за рахунок зміни параметрів мультишарової фольги (періоду мультишарів та їх кількості). Ці переваги є надзвичайно важливими для пайки і локального нагріву.

Авторами було візуально помічено, що досить часто після протікання ВСС-реакції на поверхні фольги з'являється чітка періодична структура у поперечному до фронту горіння напрямі — гофр (рис. 1). Періодичність складок може свідчити про нерівномірність проті-

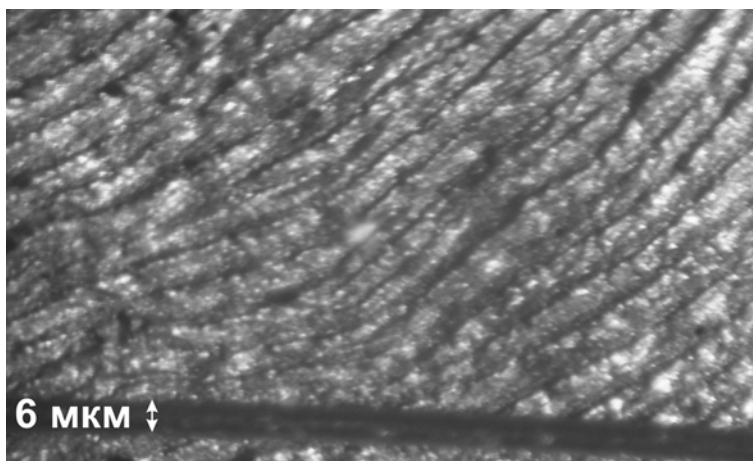


Рис. 1. Складчаста поверхня спаленої плівки.

кання реакції і нашо вхує на думку про автоколивний режим, який спостерігається як у порошкових системах з мікронними розмірами частинок [1], так і у мультиплівках з нанорозмірними товщинами почережних прошарків компонентів [4]. Автори експериментальної роботи [4] такий режим горіння називають осциляційним (або пульсуючим). Вони вважають причинами його виникнення різні умови підпалу плівки (температури і способи підпалу), а також різний стехіометричний склад. У роботі [5] досліджено осцилюючий режим у порошкових системах і показано, що перехід від стаціонарного режиму поширення фронту до осцилюючого залежить від енергії активації дифузії. У роботі [6] знайдено границю стійкості стаціонарного режиму горіння при постійному тиску для летючих конденсованих систем; засобами комп'ютерного моделювання зафіксовано, що зміна тиску призводить до послідовності біфуркацій з подвоєнням періоду коливань осциляцій швидкості горіння (після четвертої біфуркації настає хаотичний режим горіння).

На нашу думку, причиною переходу від стаціонарного до осциляційного режиму горіння може бути нестача виділеного при ВСС тепла для активного дифузійного процесу, що, в свою чергу, призводить до пригнічення реакції і зменшення тепловиділення — рух фронту горіння гальмується, температура знижується, і це веде до структурних змін на поверхні плівки. У даній роботі ми пропонуємо аналіз осциляційного режиму на основі розв'язку рівняння теплопровідності для температурного профілю ВСС-фронту з урахуванням тепловиділення у результаті екзотермічного росту однієї проміжної фази при реакційній дифузії з активаційним бар'єром. З математичної точки зору, виникнення осциляцій може бути пов'язане з втраченою стійкістю стаціонарного розв'язку рівняння теплопровідності.

## 2. ОПИС МОДЕЛІ

Розглянемо плівку, що складається з почережних прошарків компонентів А і В з періодом мультишару  $\eta$  (рис. 2, а). Середня концентрація компонентів  $c$ . Ріст  $\gamma$ -фази відбувається між  $\alpha$ -фазою (твердий розчин на основі А) і  $\beta$ -фазою (твердий розчин на основі В) з термодинамічним стимулом на один атом  $\Delta g$  (рис. 2, б). У наших розрахунках  $\Delta g$  вважається константою, хоч насправді залежить від температури. Експерименти показали, що наявність початкового прошарку нової фази товщиною  $\Delta y_0$ , який утворився до початку реакції синтезу (при виготовленні плівки або її старінні), суттєво впливає на характеристики фронту горіння. Для врахування цього прошарку в моделі використано параметр ефективності протікання реакції:  $f = \eta/2 - \Delta y_0/\eta/2$ , який визначає частку прошарку, який не прореагував під час виготовлення мультишарової плівки і в якому можливе фазоутворення у результаті ВСС (на кожному півперіода

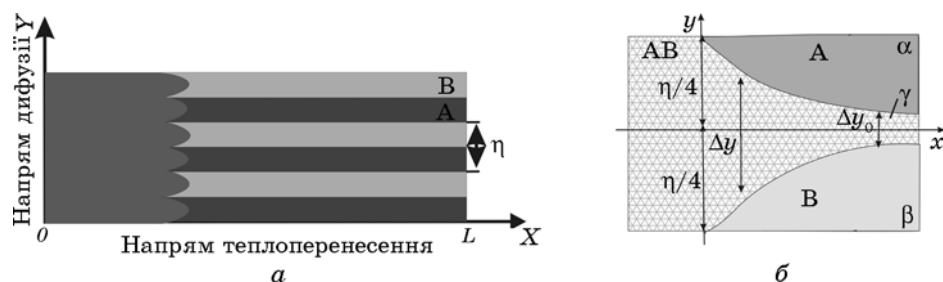


Рис. 2. Опис моделі: геометрія півки модельного зразка (а); геометрія росту проміжної фази  $\gamma$  (б).

припадає одна міжфазна межа з початковим прошарком  $\Delta y_0$  [7]. Даний параметр може змінюватися у межах від нуля (фазоутворення відбулося по всій товщині прошарку) до одиниці (мультишарова півка не містить проміжних фаз, лише чисті компоненти). Оскільки перерозподіл тепла, що виділилося у результаті екзотермічної реакції, відбувається набагато швидше ( $\sim 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ), ніж проходить сама реакція ( $\sim 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ) між прошарками, то можна вважати температуру вздовж осі у постійною і описувати поширення тепла лише у напрямку розповсюдження хвилі  $x$  (рис. 2, а), розв'язуючи одновимірну задачу теплопровідності  $T(t, x)$  з урахуванням екзотермічного фазоутворення (аналогічно до роботи [7], але без накладання умови стаціонарності):

$$\frac{\partial T(t, x)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T(t, x)}{\partial x^2} + \frac{\Delta g}{3k_B} \frac{2}{\eta} \frac{d\Delta y(t, x)}{dt}, \quad (1)$$

де  $a^2$  — коефіцієнт температуропроводності фольги;  $\Delta y(t, x)$  — ширина нової фази;  $\Delta g$  — термодинамічний стимул утворення нової фази,  $k_B$  — стала Больцмана. Другий доданок у формулі (1) враховує тепло, яке виділяється у результаті проходження реакції. У задачі не враховується тепловідведення через зовнішні поверхні фольги.

Оскільки реакція фазоутворення відбувається між поперечними прошарками перпендикулярно до напрямку фронту, то процес дифузії також можна розглядати як одновимірну задачу (вздовж вісі  $y$ ). Для запису рівняння росту нової фази використано рівняння балансу речовини для рухомих міжфазних границь  $\alpha|\gamma$  і  $\gamma|\beta$  у наближенні постійності потоків (густина потоків на лівій та правій границях практично рівні між собою і дорівнюють густині потоку всередині фази):

$$\frac{d\Delta y(t, x)}{dt} = \frac{D^W(T(t, x))}{c(1-c)\Delta y(t, x)}. \quad (2)$$

Швидкість росту нової фази  $\Delta y(t, x)$  контролюється її дифузійною проникністю  $D^W(T(t, x))$ :

$$D^W(T(t, x)) = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{\text{migr}}}{k_B T(t, x)}\right) \frac{\Delta g}{k_B T(t, x)}, \quad (3)$$

де  $D_0$ ,  $Q_{\text{migr}}$  — дифузійні параметри.

Граничні умови для рівняння (1), (2):

$$\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_0 = 0, \quad T(t, L) = T_0, \quad \left.\frac{\partial \Delta y}{\partial t}\right|_{\Delta y=2l} = 0. \quad (4)$$

Початковий профіль температури має вид гаусівого розподілу  $T(0, x) = T_0 + T_{\text{ignition}} \exp(-x^2/2\sigma^2)$ , де  $T_0$  — температура навколишнього середовища,  $T_{\text{ignition}}$  — температура підпалу (для зменшення часу релаксації моделі вибиралася відповідно до середньої температури фронту  $T_f = T_0 + (\Delta g/3k_B)f$ ),  $\sigma$  — напівширина розподілу. Щоб при даному початковому температурному профілі досягнути швидкої релаксації системи, початковий розподіл нової фази задавався таким чином:

$$\Delta y(0, x) = \begin{cases} \eta/2, & x < \sigma/2, \\ \frac{\eta/2 - (x - \sigma/2)}{\sigma/2(\eta/2 - \Delta y_0)}, & \sigma/2 < x < \sigma, \\ \Delta y_0, & \sigma < x. \end{cases}$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для обрахунків були використані наступні параметри:  $c = 0,5$ ,  $D_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q_{\text{migr}} = (2,70-4,80) \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ,  $\Delta g = (7,37-9,49) \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $a^2 = 7,42 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $T_0 = 300 \text{ К}$ ,  $\sigma = 10 \text{ мкм}$ ,  $\Delta y_0 = (1-20) \text{ нм}$ ,  $\eta = (40-120) \text{ нм}$ .

У залежності від співвідношення енергетичних параметрів  $\Delta g$ ,  $Q_{\text{migr}}$  й ефективності фольги  $f$  було зафіксовано як стаціонарний режим горіння, так і осцилюючий, при якому відбуваються періодичні зміни форми температурного профілю (рис. 3). При певних наборах параметрів спостерігалось згасання реакції. Максимальні значення миттєвої швидкості руху фронту (з точністю до кроку по часу  $dt$ ) відповідають температурним спалахам. При цьому критерієм фронту вважається координата, коли фаза доросла до максимально можливої товщини.

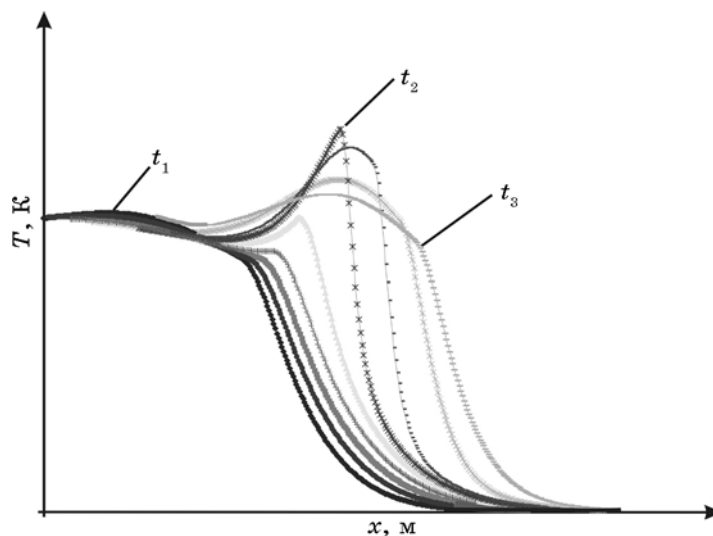
На рисунку 4 представлено часові залежності миттєвої швидкості фронту при різних пульсуючих режимах — спостерігаються одnogорбі, двогорбі та два-двогорбі осциляції, причому у всіх запусках висота першого піку завжди більша за висоту другого.

$\Delta y_0 = 10^{-9}$ м	$\Delta y_0 = 10^{-10}$ м
$\eta = 8-16$ нм двогорбі осциляції	$\eta = 12-16$ нм два-двогорбі осциляції
$\eta = 16-32$ нм два-двогорбі осциляції	$\eta = 16-100$ нм двогорбі осциляції
$\eta = 32-111$ нм одногоорбі осциляції	$\eta > 100$ нм гасіння реакції ВСС
$\eta > 111$ нм гасіння реакції ВСС	

Вид осциляцій для швидкості залежить від параметрів моделі  $\Delta g$ ,  $Q_{\text{migr}}$ ,  $\Delta y_0$ ,  $\eta$ . Зокрема, було проаналізовано залежність форми осциляцій від ефективності фольги при двох різних товщинах початкового прошарку  $\Delta y_0$ , а також режими горіння в залежності від співвідношення енергій активації дифузії  $Q_{\text{migr}}$  та теплового ефекту реакції  $\Delta g$ .

**Залежність режиму горіння від ефективності фольги.** При дослідженні використано  $\Delta g = 7,36 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $Q_{\text{migr}} = 2,7 \cdot 10^{-19}$  Дж. Зміна ефективності забезпечувалася за рахунок зміни періоду мультишару при постійному значенні товщини прошарку фази  $\Delta y_0$ , що утворився до початку ВСС (при товщині  $\Delta y_0 = 10^{-10}$  м початковий прошарок можна вважати відсутнім).

Вихід на стаціонар після осциляційного режиму вдалося отримати при збільшенні тепловиділення і зменшенні дифузійного бар'єру: для параметрів  $\Delta g = 8,48 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $Q_{\text{migr}} = 2,48 \cdot 10^{-19}$  Дж при



**Рис. 3.** Часова зміна розподілу температури при пульсуючому режимі ВСС реакції протягом одного осциляційного періоду ( $t_1 = 0$  мкс,  $t_2 = 2,8$  мкс,  $t_3 = 4,98$  мкс).

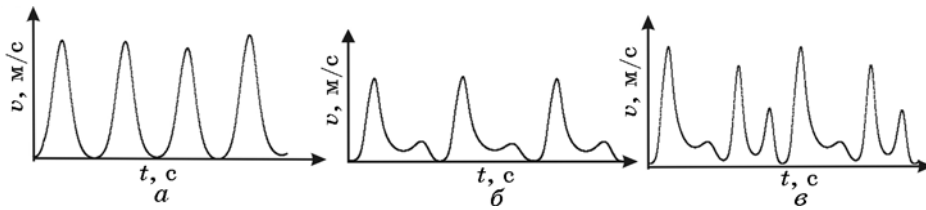


Рис. 4. Види осциляцій: одnogорбі (а), двогорбі (б), два-двогорбі (в).

$\Delta y_0 = 10^{-9}$  м,  $\eta = 128$  нм. При цьому критерієм виходу на стаціонар вважався перехід у режим, коли амплітуда коливань миттєвої швидкості прямує до нуля (відношення амплітуди коливань швидкості до середнього значення становив  $(0,014-0,016)$  м/с, тоді як для осциляційного режиму аналогічна характеристика знаходиться в межах  $(2,39-28,6)$  м/с).

Середня швидкість руху фронту визначалася через усереднення за час експерименту, виключаючи період релаксації системи. Залежність середньої швидкості руху фронту від періоду мультишару  $\eta$  було отримано для товщин початкового прошарку нової фази  $\Delta y_0 = 20$  нм,  $\Delta y_0 = 40$  нм (рис. 5). Немонотонний характер залежності  $V_{mid}(\eta)$  корелює з аналітичними оцінками швидкості для твердофазного [7, 8] та газофазного стаціонарного горіння [9], осциляційного режиму в мультишарових наноплівках у роботі [10], а також з експериментальними результатами для системи TiAl [4]. Падіння швидкості фронту при малому періоді мультишару  $\eta$  пояснюється низькою ефективністю фольги, а при великому — низькою ефективністю дифузійного процесу.

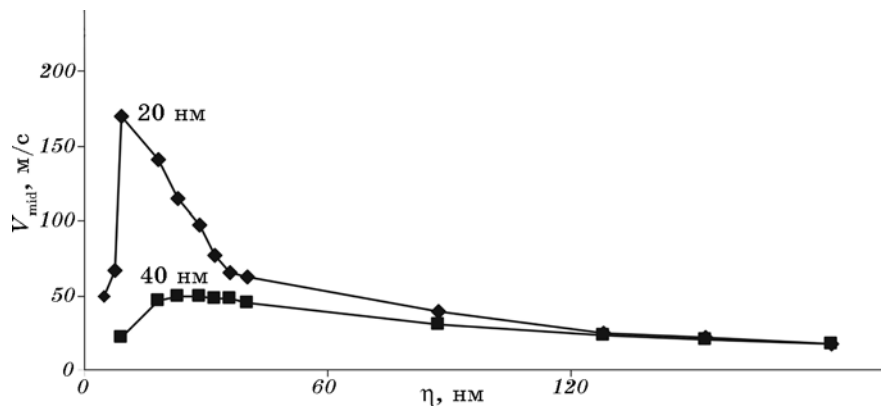


Рис. 5. Залежність середньої швидкості фронту від періоду мультишару при початковому прошарку нової фази 20 нм і 40 нм при осциляційному режимі ВСС.

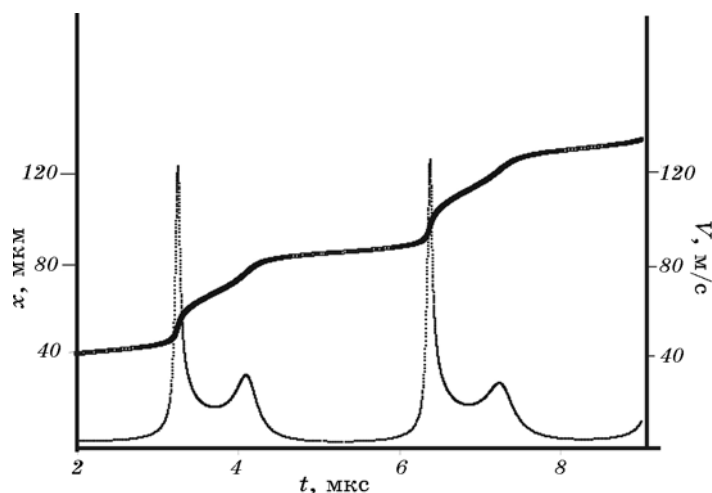


Рис. 6. Залежність координати та миттєвої швидкості фронту горіння від часу при осциляційному режимі ВСС.

Зміна координати фронту горіння з часом має вигляд сходинок (рис. 6) — проміжки часу, коли фронт реакції ВСС зупиняється (депресія фронту) набагато більші за проміжки, коли активно відбувається реакція. З рисунку 6 видно, що зміна координати фронту відбувається, в основному, при досягненні максимального значення швидкості руху, а весь інший час реакція депресує. Якісно це відповідає складкам на поверхні фольги, які з'являються після проходження реакції (рис. 1). Можна припустити, що випуклості відповідають зонам активної реакції, а впадини — зонам депресії фронту.

**Залежність режиму горіння від  $\Delta g$  і  $Q_{\text{migr}}$ .** При зміні співвідношення між термодинамічним стимулом  $\Delta g$  та енергією міграції дифузії  $Q_{\text{migr}}$  було отримано межі між зонами стаціонарного режиму, осцилюючого режиму та зоною гасіння реакції в залежності від ефективності фольги. При фіксованих  $Q_{\text{migr}}$  для різних значень  $f$  було підібрано значення  $\Delta g$ , при яких відбувається перехід від осцилюючого режиму до стаціонару — при аналізі отриманих результатів у системі  $\Delta g/Q_{\text{migr}}$  від  $f$  (рис. 7, а) спостерігається подібність форми залежності «фазового переходу» для різних  $Q_{\text{migr}}$ . Залежність  $\Delta g/Q_{\text{migr}}$  від  $f$  є степеневою  $af^b$ : при досліджуваних параметрах коефіцієнти знаходяться у межах  $a=0,29-0,38$  та  $b=-1,06-1,13$ . При збільшенні енергії активації фазовий перехід до стаціонару відбувається при більшому термодинамічному стимулі й при вищій ефективності фольги.

У результаті аналогічних обчислень при низьких термодинамічних стимулах і малій ефективності фольги було отримано ще один фазовий перехід між осциляційним режимом і режимом гасіння



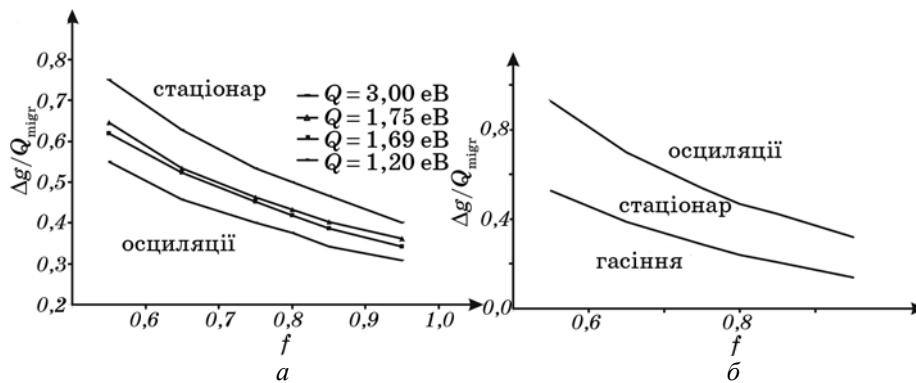


Рис. 7. Залежність режиму горіння від  $\Delta g$  і  $Q_{migr}$ : перехід осциляції–стаціонар (а); фазова діаграма режимів ВСС-реакції при енергії активації  $Q_{migr} = 1,75$  еВ (б).

(залежність  $\Delta g / Q_{migr}$  від  $f$  так само є степеневою з характерними значеннями  $a = 0,23-0,26$  та  $b = -0,99 - -1,00$ ).

Таким чином, при заданій ефективності фольги співвідношення енергетичних параметрів  $\Delta g / Q_{migr}$  визначає режим ВСС у мультишаровій фользі: гасіння–осциляції–стаціонар. Схематично переходи можна зобразити на фазовій діаграмі  $\Delta g / Q_{migr}(f)$ . Зокрема, на рис. 7, б побудовано фазову діаграму режимів ВСС-реакції при заданій енергії активації (наприклад для  $Q_{migr} = 1,75$  еВ) — для фіксованого коефіцієнта ефективності  $f$  знайдено значення термодинамічного стимулу  $\Delta g$ , при якому відбувається перехід до іншого режиму. При низьких термодинамічних стимулах реакція ВСС гасне. При збільшенні  $\Delta g$  реакція проходить в осциляційному режимі горіння. Перехід до стаціонарного режиму відбувається при подальшому збільшенні  $\Delta g$ . Все це можна пояснити «дефіцитом» тепла, тобто для забезпечення стаціонарного режиму горіння необхідна найбільша кількість тепла, що виділяється при реакції ВСС. Якщо тепла недостатньо, то режим горіння є осцилюючим, а при малій кількості тепла реакція взагалі гасне.

Фазову діаграму переходу від стаціонарного режиму ВСС до осциляційного для порошкової системи було отримано у результаті комп'ютерного моделювання при зміні енергії активації й характерного розміру гетерогенної структури [5].

#### 4. ВИСНОВКИ

Запропонована модель дозволяє отримати осцилюючий та стаціонарний режим горіння, спостерігати переключення режимів при зміні характеристик системи.

Отримано, що залежність середньої швидкості руху фронту від періоду мультишару при осциляційному та стаціонарному режимі однакова.

Для осциляційного режиму характерні одногорбі, двогорбі та два-двогорбі типи коливань миттєвої швидкості фронту реакції ВСС. Тип осциляцій залежить від термодинамічних, дифузійних параметрів системи, а також від періоду мультишару фольги та її ефективності.

Перехід від гасіння реакції ВСС до осциляційного або стаціонарного режиму поширення фронту може відбуватись за рахунок зміни ефективності фольги  $f$  або через зміну співвідношення між термодинамічним стимулом та енергією активації дифузії.

Автори висловлюють подяку проф. А. М. Гусаку за поради стосовно аналітичного опису.

Робота частково підтримана Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України, Державним фондом фундаментальних досліджень, а також цільовою комплексною програмою фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій».

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян, *Твердопламенное горение* (Москва: Торус Пресс: 2007), с. 336.
2. А. I. Ustinov, L. O. Olikhovska, T. V. Melnichenko, and A. Shyshkin, *Surf. Coat. Tech.*, **202**: 3832 (2008).
3. M. E. Reiss, C. M. Esber, D. Van Heerden et al., *Mater. Sci. Engineering*, **A261**: 217 (1999).
4. А. С. Рогачев, А. Э. Григорян, Е. В. Илларионова и др., *Физика горения и взрыва*, **40**, № 2: 45 (2004).
5. Д. С. Шульц, А. Ю. Крайнов, *Компьютерные исследования и моделирование*, **3**, № 2: 147 (2011).
6. А. А. Беляев, З. И. Каганова, Б. В. Новожилов, *Физика горения и взрыва*, **40**, № 4: 60 (2004).
7. Т. В. Запорожец, А. М. Гусак, А. И. Устинов, *Современная электрометаллургия*, **1**: 40 (2010).
8. B. Mann, A. J. Gavens, M. E. Reiss et al., *J. Appl. Phys.*, **82**: 1178 (1997).
9. А. Струнин, Г. Б. Манелис, *Физика горения и взрыва*, **40**, № 3: 22 (2004).
10. S. Jayaraman, O. M. Knio, A. B. Mann, and T. P. Weihs, *J. Appl. Phys.*, **86**: 800 (1999).