

Учредители: Национальная академия наук Украины  
Институт электросварки им. Е. О. Патона  
Международная ассоциация «Сварка»

Издатель: Международная ассоциация «Сварка»

Выходит 4 раза в год

**РЕДАКЦИОННАЯ  
КОЛЛЕГИЯ:**

Главный редактор  
**Б. Е. Патон**

М. И. Гасик,  
Г. М. Григоренко  
(зам. гл. ред.),  
Д. М. Дяченко (отв. секр.),  
М. Л. Жадкевич,  
В. И. Лакомский, Л. Б. Медовар,  
Б. А. Мовчан, А. Н. Петрунко,  
А. С. Письменный, Н. П. Тригуб,  
А. А. Троянский, А. И. Устинов,  
В. А. Шаповалов

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ  
РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:**

Д. Аблизер (Франция)  
Г. М. Григоренко (Украина)  
А. А. Ильин (Россия)  
Б. Короушич (Словения)  
С. Ф. Медина (Испания)  
А. Митчелл (Канада)  
Б. Е. Патон (Украина)  
Ц. В. Рашев (Болгария)  
Ж. Фокт (Франция)  
Т. Эль Гаммаль (Германия)

**Адрес редакции:**

Украина, 03680, г. Киев-150,  
ул. Боженко, 11  
Институт электросварки  
им. Е. О. Патона НАН Украины  
Тел./факс: (38044) 200 82 77;  
200 54 84  
Тел.: (38044) 205 22 07  
E-mail: journal@paton.kiev.ua  
URL: www.rucont.ru

**Редактор:**  
В. И. Котляр  
Электронная верстка:  
Д. М. Дяченко,  
Л. Н. Герасименко

Свидетельство  
о государственной регистрации  
КВ 6185 от 31.05.2002

Журнал входит в перечень  
утвержденных ВАК Украины  
изданий для публикации трудов  
соискателей ученых степеней

При перепечатке материалов  
ссылка на журнал обязательна.  
За содержание рекламных  
материалов редакция журнала  
ответственности не несет.

**СОДЕРЖАНИЕ**

<b>ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ</b> Стовиченко А. П., Медовар Л. Б., Лисова Л. А., Гриценко Ю. Н., Камзина Л. В. Особенности физико-химических взаимодействий в системе металл-шлак-газ при электрошлаковом переплаве .....	3
<b>ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ</b> Тригуб Н. П., Березюк В. А., Крыжановский В. А., Корнийчук В. Д. Производство крупногабаритных дисков газотурбинных установок из жаропрочного сплава титана BT3-1, полученного способом электронно-лучевой плавки .....	8
Яковчук К. Ю., Рудой Ю. Э., Микитчик А. В., Оноприенко Е. В., Ахтырский А. О., Романенко С. М. Влияние условий конденсации на структуру и свойства твердых покрытий на основе В <sub>4</sub> С, полученных электронно-лучевым испарением в вакууме .....	15
Собко-Нестерук О. Е., Третяк Н. Г., Чайка Н. В., Непорожний Ю. В., Васюра В. И. Новая печь BT02 для электронно-лучевой плавки титановых сплавов, разработанная в МК «Антарес» .....	20
<b>ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ</b> Шаповалов В. А., Якуша В. В., Глиздыло А. Н., Никитенко Ю. А. Технологические особенности плазменно-индукционного выращивания крупных монокристаллов вольфрама .....	26
<b>ВАКУУМНО-ИНДУКЦИОННАЯ ПЛАВКА</b> Шаповалов В. А. Автоматизация технологического процесса переплава кусковой шихты в секционном кристаллизаторе .....	31
<b>ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ</b> Лакомский В. В., Григоренко Г. М. Кинетика взаимодействия азота газовой фазы с металлом, покрытым жидким шлаком .....	35
Запорожец Т. В., Гусак А. М., Устинов А. И. Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах. 2. Сравнительный анализ одно- и двухстадийной реакций .....	38
<b>НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> Шаповалов В. А., Шейко И. В., Никитенко Ю. А., Якуша В. В., Степаненко В. В. Проблемы получения чистого кремния для солнечной энергетики .....	48
Маринский Г. С., Чернец А. В., Четвертко Н. А., Дубко А. Г. Применение сплавов с памятью формы в медицине .....	54
<b>ИНФОРМАЦИЯ</b> Рябцев И. А. Сессия научного совета по новым материалам .....	60
Шестая международная конференция «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах» .....	62
Ныркова Л. И., Осадчук С. А. XI международная конференция-выставка «Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты конструкционных материалов» – «Коррозия-2012» .....	63
Ю. С. Борисову – 80 .....	65
М. Л. Жадкевичу – 75 .....	66
Памяти Г. Г. Ефименко .....	67
Памяти Н. П. Тригуба .....	67

ИЗДАНИЕ ЖУРНАЛА ПОДДЕРЖИВАЮТ  
ООО «Международная компания «АНТАРЕС»  
Институт титана

# МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА РЕАКЦИИ СВС В НАНОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛАХ.

## 2. Сравнительный анализ одно- и двухстадийной реакций

Т. В. Запорожец, А. М. Гусак, А. И. Устинов

На основе кинетики реакционного роста фаз в тонких пленках при неизотермическом режиме предложена самосогласованная по температурному профилю модель двухстадийной реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в результате последовательного образования двух фаз в слоистой наноструктуре. Исследовано влияние промежуточной реакции на характеристики фронта СВС. Показано, что порядок образования фаз существенно влияет на параметры фронта реакции СВС.

On the basis of kinetics of a reaction growth of phases in thin films at non-isothermal condition, a model self-coordinated by temperature profile, of two-stage reaction of a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) as a result of successive formation of two phases in laminar nanostructure is offered. The effect of intermediate reaction on characteristics of SHS front was investigated. It is shown that the sequence of formation of phases influences greatly the parameters of SHS reaction front.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез; реакционная диффузия; теплопроводность; фазообразование; мультислойные фольги

Многослойные фольги на основе интерметаллидообразующих элементов рассматривают в последнее время не только в качестве материала для создания на их основе промежуточных прослоек при сварке давлением [1], но и как источник тепла для локального разогрева зоны соединения в процессе пайки [2]. При исследовании факторов, оказывающих влияние на реакционную способность многослойных структур, показано, что характеристики протекания реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) зависят от химического состава, толщины и периода мультислоя. Существенное влияние на СВС могут оказывать также условия получения фольг, определяющие степень дефектности многослойной структуры (особенно концентрацию дефектов вакансионного типа и толщину прослоек на границах между слоями элементов) и параметры инициации реакции (температура предварительного подогрева фольги) [2, 3].

Кроме температурного профиля и скорости распространения, заранее неизвестной может быть фазовая структура фронта реакции [4, 5]. Например, если толщины слоев никеля и алюминия подобраны соответственно стехиометрии  $\delta$ -фазы  $AlNi$ , то конечный продукт реакции может быть получен нес-

колькими способами. Во-первых, с самого начала может расти и саморазогреваться именно эта фаза вплоть до полного одновременного истощения исходных чистых компонентов. Такой режим одностадийной реакции детально описан нами в работе [6]. Во-вторых, сначала может расти только низкотемпературная  $\beta$ -фаза  $Al_3Ni$  вплоть до полного израсходования алюминия, после чего низкотемпературная фаза станет «кормом» для следующей фазы  $AlNi$ , образующейся из  $Al_3Ni$  и оставшегося никеля вплоть до полного расходования обеих третьих, возникновению  $\beta$ -фазы может предшествовать кратковременное образование фазы  $\alpha$  [5]. Такой «рост по очереди» («sequential growth» или «one by one growth») давно известен для термических реакций в тонких пленках, в частности, при образовании силицидов в приборах микроэлектроники [7, 8]. В случае СВС это означает существование двух или более областей в движущемся фронте. Режим образования двух областей мы зовем двухстадийным.

Помимо указанных режимов, возможно много других. Например, одновременный рост обеих фаз с самого начала или рост сначала фазы  $Al_3Ni_2$  и  $AlNi_3$  и т. д. Очевидно, что в каждом из возможных сценариев реализуются различные термодинамические стимулы, а соответственно, достигается различный разогрев на разных этапах (и формируются различные температурные профили), скорос-



фазообразования и, в конечном итоге, скорость распространения фронта реакции СВС. Поэтому способом управления реакцией (для получения одно-, двух- или многостадийной реакции СВС) может быть не только подбор соотношения толщин компонент при напылении, но и изменение конкурентоспособности фаз путем варьирования температуры инициации, дисперсности, степени неравновесности фольги, а также использование сегрегирующих добавок, изменяющих скорость нуклеации фаз.

Целью предложенной работы является теоретическое описание именно двухстадийной реакции высокотемпературного синтеза, а также оценка различия характеристик фронта СВС при протекании реакции одно- и двухстадийно. При построении модели мы используем феноменологический подход, детально описанный в работе [4] для одностадийного стационарного распространения плоского фронта горения в мультислойной бинарной структуре типа Al/Ni.

При изотермических реакциях в системе Al/Ni чаще встречается последовательность образования равновесных фаз с увеличением содержания Ni ( $Al + Ni \rightarrow Al_3Ni + Ni \rightarrow Al_3Ni_2 + Ni \rightarrow AlNi + Ni \rightarrow AlNi_3$ ) как для взаимной диффузии в объемных образцах [9, 10], так и при взаимодействии в тонких пленках [11, 12].

На рис. 1 схематически изображены термодинамические стимулы образования каждой промежуточной фазы, которые образуются из смеси чистых компонентов для случая, когда состав каждой фазы стехиометричен. Следовало бы привести кривые зависимостей от концентрации потенциалов Гиббса для каждой из фаз, однако эти кривые достаточно узки (за исключением фазы NiAl), так что при определении стимулов превращений достаточно информации о минимумах для каждой из фаз.

Из рис. 1 следует, что при указанной последовательности все реакции проходят с выделением тепла. Но низкотемпературное плавление алюминия или более интенсивный внешний теплоотвод могут резко изменить точку на фазовой диаграмме, соответствующую состоянию системы, и, соответственно, последовательность образования фаз. Кроме того, до сих пор не разрешена окончательно проблема первой фазы в мультислойных пленках [13]. Считают, что возникновение на начальном этапе низкотемпературной промежуточной фазы (например,  $Al_3Ni$  в системе Al/Ni), с одной стороны, может замедлить реакцию (тепловыделение на атом низкое, по сравнению с другими возможными фазами [14]), а с другой, наоборот, ускорить ее (скорость роста низкотемпературной фазы значительно выше [15, 16]). Полной теоретической имитации фазообразования в неизотермических условиях можно достичь, лишь заложив в модель возможность динамического перерасчета термодинамических и диффузионных параметров в каждый момент вре-

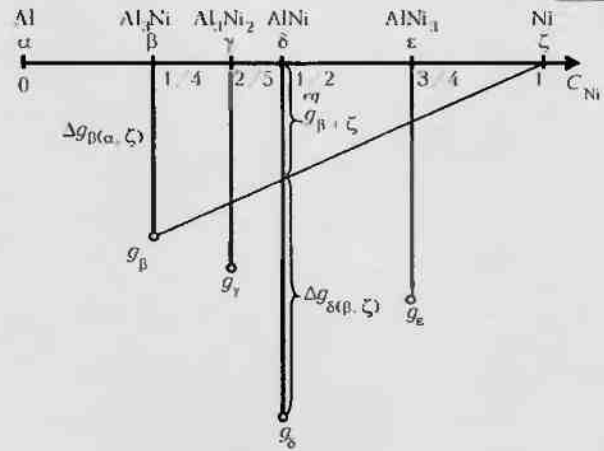


Рис. 1. Термодинамические стимулы образования фаз для системы Ni-Al, рассчитанные из работы [14]; термодинамические стимулы  $\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}$  и  $\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)}$  при последовательном образовании промежуточных фаз  $\beta$  и  $\delta$

мени в каждой точке системы с учетом образования всех возможных фаз. Подобный подход использован для описания эволюции температурного и концентрационного профилей фронта СВС в мезоскопическом масштабе [17].

Таким образом, очевидно, что с учетом общности задачи ее решение необходимо строить для конкретной бинарной системы. Это позволит рассчитать термодинамические стимулы реакций и оценить последовательность возникновения фаз.

Для определения теплового выхода реакции СВС воспользуемся термодинамическими стимулами, которые можно рассчитать с помощью стандартных термодинамических соотношений [8] из термодинамики химических реакций, пользуясь правилом рычага, которое является прямым следствием сохранения вещества. Если  $c_i$  — это концентрация смеси, образованной из фазы  $j$  с концентрацией  $c_j$  и фазы  $k$  с концентрацией  $c_k$ , то при образовании смеси отношение  $(c_i - c_j) / (c_k - c_j)$  — доля фазы  $j$ , а  $(c_i - c_j) / (c_k - c_j)$  — доля фазы  $k$ .

Термодинамический стимул образования фазы  $\Delta g_{i(j,k)}$  (свободная энергия Гиббса, высвобождающаяся в пересчете на атом при образовании фазы  $i$  из фаз  $j$  и  $k$ ) вычисляется как разность между потенциалом Гиббса (на атом)  $i$ -той фазы  $g_i$  и потенциалом  $g_{j+k}^{eq}$  смеси соседних фаз  $j$  и  $k$  в соответствующей составу фазы пропорции

$$\Delta g_{i(j,k)} = g_i - \frac{c_k - c_i}{c_k - c_j} g_j - \frac{c_i - c_j}{c_k - c_j} g_k \quad (1)$$

Используя рассчитанные в работе [14] тепловые эффекты металдохимических реакций образования и распада фаз, можно найти термодинамические стимулы образования необходимых фаз системы Al/Ni (рис. 1). Далее для определенности будем рассматривать наиболее вероятное последовательное образование фаз  $Al_3Ni$  ( $\beta$ -фаза,  $c_{Ni}^{\beta} = 0,25$ ) и  $AlNi$  ( $\delta$ -фаза,  $c_{Ni}^{\delta} = 0,5$ ) в системе Al/Ni при начальном эквимолярном соотношении концентраций. Для



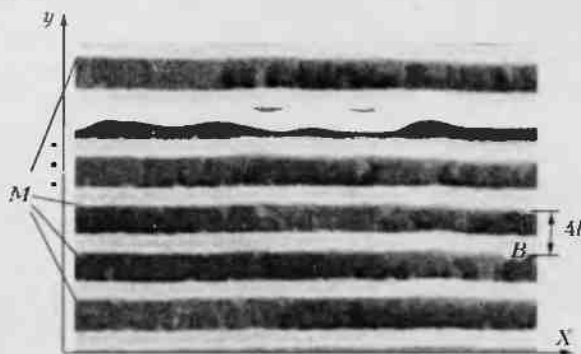


Рис. 2. Геометрия образца мультислойной бинарной пленки с периодом мультислоя  $4l$ . Фронт горения распространяется вдоль оси  $x$ . Толщина пленки  $M$  (ось  $y$ ), ширина пленки  $W$  (ось  $z$  перпендикулярна плоскости рисунка)

одностадийных реакций образования  $\beta$  и  $\delta$  фаз из чистых компонентов термодинамические стимулы равны  $\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)} = -4,743 \cdot 10^{-20}$ ,  $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)} = -9,765 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом. При последовательном образовании  $\beta$ -фазы из фаз  $\alpha$  и  $\zeta$ , а  $\delta$ -фазы из  $\beta$  и  $\zeta$  стимул первой фазы будет равен  $g_{\beta}$  (рис. 1), а стимул второй фазы, образующейся из левой фазы  $\beta$  в реакции с остающимся компонентом В, будет определен из равенства, следующего из формулы (1):

$$g_{\delta} = \Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} + \frac{g_{\beta}(c_{\zeta} - c_{\delta}) + g_{\zeta}(c_{\delta} - c_{\beta})}{c_{\zeta} - c_{\beta}} \Rightarrow -9,765 \cdot 10^{-20} = \Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} - 3,162 \cdot 10^{-20}$$

Таким образом,  $\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)} = -4,743 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом,  $\Delta g_{\beta(\beta,\zeta)} = -6,603 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом.

Как и в работе [4], рассмотрим нанослойную двухкомпонентную фольгу в виде чередующихся пар слоев  $M$  компонентов А и В (рис. 2) шириной  $W$  и периодом мультислоя  $4l$ , где  $l$  соответствует половине толщины слоя одного компонента (толщины слоев А и В равны).

Коротко перечислим основные положения, использованные ранее в модели одностадийной реакции [4]:

фронт распространения реакции стационарный и плоский;

диффузионные потоки во фронте учитываются перпендикулярно к направлению его распространения (ширина фронта горения намного больше периода мультислоя); все фазы имеют узкие интервалы гомогенности с близкими значениями концентраций  $c_{left}$ ,  $c_{right}$  ( $\Delta c \equiv c_{right} - c_{left} \ll 1$ ) на границах  $x_{left}$ ,  $x_{right}$ . В этом случае применимо приближение постоянства потока (приближение квазистационарности) [18], т. е. плотности потоков  $J_{left}$ ,  $J_{right}$  на левой и правой границах практически равны между собой и равны плотности потока внутри фазы. Этот поток определяется интегрально, т. е. через среднее значение  $D$  концентрационной зависимости коэффициента диффузии  $D(c)$ :

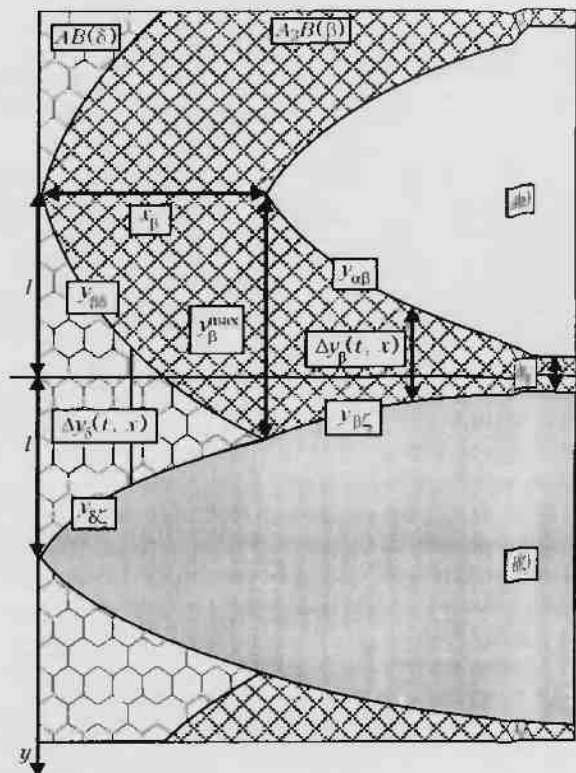


Рис. 3. Геометрия модели двухстадийного роста: слева рас-  
β-фаза, начиная с исходной толщины  $\Delta y_0$  (образование нач.  
прохождения реакции) до максимальной толщины  $y_{\beta\zeta}$ , а зат  
вторая промежуточная фаза  $\delta$  — до максимальной толщины 2

$$J_{left} - J_{right} \sim J = - \frac{\frac{1}{\Omega} \int D(c) dc}{\frac{c_{right}}{x_{right}} - \frac{c_{left}}{x_{left}}} = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{x_{right} - x_{left}}$$

где  $\Omega$  — атомный объем;

тепло выделяется не во всем объеме, а только на движущихся межфазных границах; отсутствует теплоотвод через внешние поверхности мультислоя;

на каждой межфазной границе существует слой с ненулевой толщиной  $\Delta y_0$ , в котором реакция прошла до начала СВС горения.

Введем дополнительное условие, что фазы сражаются по очереди. Такой сценарий действительно реализуется в тонких пленках [7] и связан с тем, что длительность диффузионного истощения тонких пленок обычно меньше инкубационного периода фаз. При этом каждая следующая фаза начинает расти только тогда, когда подавлявшаяся предыдущая фаза использует весь материал, необходимый для своего роста. При СВС быстрый рост температуры приводит к уменьшению концентрации диффузионного истощения, так инкубационный период уменьшается быстрее (т. е. энергия активации образования выше, чем энергия активации диффузии), то такая фаза может появиться до истощения. В этом случае придется перейти сценарию одновременного роста [7, 19].