



УДК 669.187.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА РЕАКЦИИ СВС В НАНОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛАХ (ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ).

1. Одностадийная реакция

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

Предложены самосогласованная по температурному профилю и упрощенная аналитическая модели стационарного режима СВС в мультислойной наноструктуре, основанные на использовании кинетики реакционного роста фаз в тонких пленках в неизотермических условиях.

Self-consistent by a temperature profile and simplified analytic models of stationary mode SHS in multi-layer nanostructure based on application of kinetics of a reaction growth of phases in thin films under non-isothermal conditions are offered.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез; реакционная диффузия; теплопроводность; фазообразование; нанопленки

В последнее время процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) довольно активно исследуются на наноуровне не только в порошковых системах [1], но и в мультислойных структурах. Интерес к таким структурам обусловлен возможностью их использования в качестве промежуточных слоев при формировании неразъемных соединений трудносвариваемых материалов, например композитов или интерметаллидов [2, 3].

Интенсивное тепловыделение в процессе протекания реакции СВС в мультислойных системах на основе интерметаллидообразующих компонентов позволяет их применять и в качестве локальных источников нагрева в процессе пайки [4]. Не менее перспективным представляется их использование в качестве исходного материала при изготовлении тонкой интерметаллической фольги.

Для обеспечения требуемых параметров протекания твердофазных реакций в мультислойной структуре необходимо учитывать ряд факторов, таких как химический и концентрационный составы фольг, их толщину и период мультислоя, условия напыления фольги (степень неравновесности дефектов, наличие промежуточных фаз и вероятность их возникновения), параметры инициации реакции (температура и время поджога).

Экспериментальное решение указанной задачи требует постановки большого количества экспериментов. Одним из путей ее упрощения может быть построение теоретических моделей, которые позволят прогнозировать характеристики фронта горения в процессе СВС в зависимости от условий проведения эксперимента.

В общем случае реакции СВС следует рассматривать в нестационарных условиях, поскольку системы, в которых он реализуется, как правило, имеют сложные фазовые диаграммы. При этом возможен одновременный или последовательный рост фаз и, как результат, конкуренция экзо- и эндотермических процессов с меняющейся локальной температурой, которая в свою очередь переопределяет ход эволюции фазообразования. При этом поведение системы становится сложнопрогнозируемым, а большое количество изменяемых параметров усложняет поиск требуемого режима СВС.

Возможное решение такой задачи авторы видят в создании симуляционной модели самосогласованного решения уравнений теплопроводности и диффузии с учетом фазовых характеристик, дискретно меняющихся во времени и пространстве.

Это связано с тем, что диффузионные параметры фаз и их термодинамические стимулы превращения, с одной стороны, зависят от температурного и концентрационного полей, а с другой, — влияют на них вследствие экзо- или эндотермических превращений. Подготовительным этапом построения такой

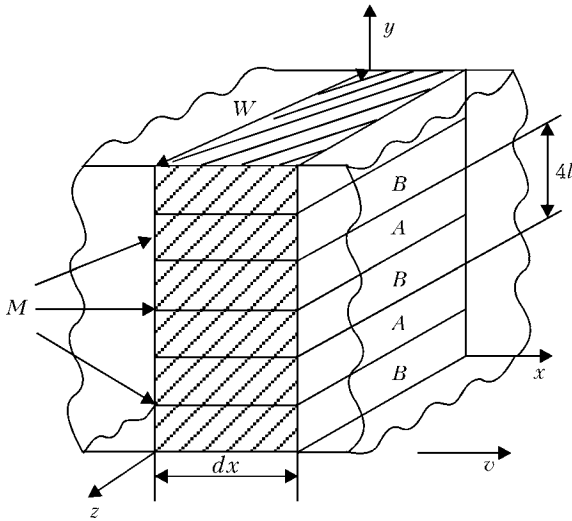


Рис. 1. Геометрия образца мультислойной бинарной пленки

модели является разработка серии простых феноменологических моделей для описания частных случаев структуры фронта горения реакции СВС.

Поскольку диффузионный перенос продукта горения в направлении распространения фронта практически отсутствует [1], то за время протекания диффузионного процесса в направлении, поперечном к распространению фронта горения, сам фронт пройдет в $\sqrt{a^2/D} \sim 10^3$ раз большее расстояние (a^2 — коэффициент температуропроводности; D — коэффициент диффузии). Это позволяет разбить профиль фронта горения на требуемое количество интервалов, чтобы на каждом из них рассматривать температуру постоянной, диффузионный процесс изотермическим, а время прохождения фронта достаточным для образования конечного продукта твердофазного горения.

Например, в системе Al/Ni чаще встречается последовательность образования равновесных фаз с увеличением содержания никеля и выделением тепла при условии достаточного количества реагентов как для взаимной диффузии в объемных образцах [5], так и при взаимодействии в тонких пленках [6–8]. Если предположить, что внешний теплоотвод и потери тепла при плавлении алюминия несущественны, то образуемая конечная фаза будет определяться начальным составом фольги.

Целью данной работы является создание феноменологического описания стационарного распространения плоского фронта в результате образования одной промежуточной фазы. Модель должна прогнозировать основные параметры (скорость распространения фронта и температуру в нем) исходя из характеристик мультислойной структуры (периода мультислоев, соотношения количества компонентов, степени неравновесности структуры). Решение обратной задачи позволит находить оптимальные параметры структуры для получения требуемых скорости, температуры фронта и (при необходимости) продуктов реакции СВС с заданными свойствами.

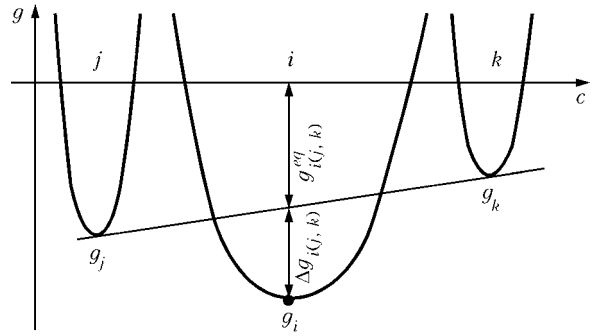


Рис. 2. Термодинамический стимул: $\Delta g_{i(j,k)}$ — свободная энергия, высвобождающаяся в пересчете на атом при образовании фазы i из фаз j и k при соблюдении закона сохранения вещества; вычисляется как разность между потенциалом Гиббса (на атом) i -той фазы g и потенциалом $g_{i(j,k)}$ смеси соседних фаз j , а также k соответствующего состава

Построение модели процессов в нанослойной структуре позволяет непосредственно использовать законы взаимной и реакционной диффузии с поправкой на пространственную неоднородность температурного поля [9], в то время как в порошковых системах приходится использовать общие уравнения химической кинетики с некоторыми подгоночными коэффициентами (трактовка которых не всегда однозначна).

Рассмотрим нанослойную двухкомпонентную фольгу в виде чередующихся M слоев компонентов A и B (рис. 1) шириной и периодом мультислоя $4l$, где l соответствует половине толщины слоя одного компонента (толщины слоев A и B равны).

В отличие от подхода взаимной диффузии, использованного в работе [9], примем, что тепло выделяется не во всем объеме, а только на движущихся межфазных границах. При этом для создания модели распространения фронта используются уравнения реакционной диффузии, что целесообразнее при образовании промежуточных соединений с узкими областями гомогенности в процессе СВС.

Можно выделить следующие основные положения феноменологической модели:

фронт распространения реакции плоский и стационарный;

все фазовые границы по концентрации и по температуре соответствуют равновесной диаграмме состояний;

при прохождении фронта образуется одна фаза; диффузионные потоки во фронте направлены в основном перпендикулярно к направлению его распространения (при условии, что ширина фронта горения намного больше периода мультислоя);

образующаяся фаза имеет узкий интервал 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 постоянности потока [10], т. е. плотности потоков J_{left} , J_{right} на левой и правой границах практически равны между собой и равны плотности потока внутри фазы. Эта плотность потока определяется интеграль-

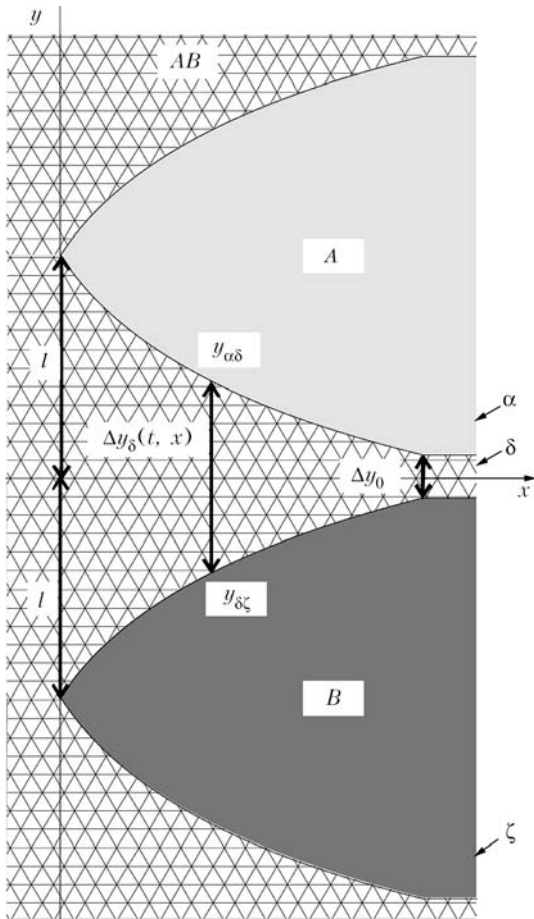


Рис. 3. Геометрия модели роста промежуточной δ-фазы

но, т. е. через среднее значение \bar{D} концентрационной зависимости коэффициента диффузии $D(c)$:

$$J_{left} \sim J_{right} \sim J = - \frac{\frac{1}{\Omega} \int_{c_{left}}^{c_{right}} D(c) dc}{x_{right} - x_{left}} = - \frac{\frac{1}{\Omega} \bar{D} \Delta c}{x_{right} - x_{left}}, \quad (1)$$

где Ω — атомный объем;

отсутствует теплоотвод через внешние поверхности мультислоя.

Рассмотрим рост промежуточной δ-фазы между α-фазой (твердый раствор на основе A) и ζ-фазой (твердый раствор на основе B) с термодинамическим стимулом на один атом $\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)}$ (рис. 2) [11]. Термодинамический стимул зависит от температуры, но в расчетах выбран константой из-за недостаточных фактических данных. Поскольку фольга имеет периодическую структуру, то выберем минимальный период толщиной $2l$, где l — $1/4$ периода мультислоя; Δy_0 — исходная толщина слоя фазы, образовавшегося до прохождения реакции СВС (рис. 3).

В тонком сечении dx , перпендикулярном направлению распространения фронта, за время dt образование фазы пройдет в прослойке $d\Delta y_{\delta}(x)$, содержащей $d\Delta y_{\beta}(x) dx W / \Omega$ атомов (рис. 4). Выделившееся тепло $\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)} d\Delta y_{\delta}(x) dx W / \Omega / dt$ пойдет

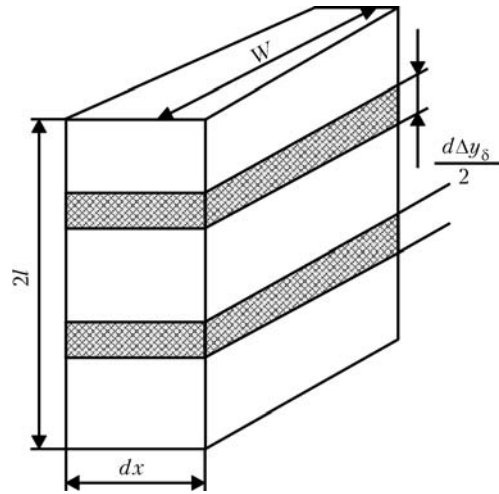


Рис. 4. Прослойка $d\Delta y_{\delta}$, из которой выделяется тепло за промежуток времени dt

на нагрев прослойки dx по всей толщине $2l$. Таким образом, изменение температуры в сечении dx составит

$$q_{\delta}(x) = \frac{\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)} d\Delta y_{\delta}(x) dx W / \Omega / dt}{c_p \rho 2l dx W} = \frac{\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)} d\Delta y_{\delta}(x)}{2l c_p \rho \Omega dt}, \quad (2)$$

где c_p — удельная теплоемкость; ρ — плотность.

При стационарном режиме горения каждая точка фронта движется с постоянной скоростью v и характеризуется температурой $T(x)$, шириной образованной фазы $\Delta y(x)$ между каждыми двумя слоями, тепловыделением на один атом за единицу времени $q_{\delta}(x)$. Очевидно, что диффузионные характеристики зависят от температуры, определяемой тепловыделением, которое в свою очередь зависит от эффективности диффузионного процесса. Таким образом, решением поставленной задачи будет нахождение самосогласованных профилей $T(x)$, $\Delta y(x)$ и $q(x)$. Для этого необходимо применить итерационную процедуру, условием остановки которой будет стабилизация указанных профилей.

Для построения самосогласованной модели, требующей численных расчетов, найдем профиль ширины образованной δ-фазы. Для этого запишем уравнение баланса вещества для движущейся межфазной границы $y_{\alpha\delta}$ (компонент A / промежуточная фаза) и для движущейся межфазной границы $y_{\delta\zeta}$ (промежуточная фаза / компонент B), используя приближение (1):

$$\begin{cases} (c_{\delta} - 0) \frac{dy_{\alpha\delta}}{dt} = - \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\alpha\delta}}, \\ (1 - c_{\delta}) \frac{dy_{\alpha\delta}}{dt} = + \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\alpha\delta}}, \end{cases} \quad (3)$$

где c_{δ} — средняя концентрация в δ-фазе; D_{δ} — коэффициент диффузии в δ-фазе; Δc_{δ} — интервал гомогенности δ-фазы.

После несложных математических преобразований получим:

$$\frac{d\Delta y_{\delta}^2(t, x)}{dt} = \frac{2}{c_{\delta}(1 - c_{\delta})} D_{\delta}^W, \quad (4)$$



где $y_{\delta\zeta} - y_{\alpha\delta} = \Delta y_{\delta}(t, x)$; $D_{\delta}^W = D_{\delta}\Delta c_{\delta}$ – диффузионная проницаемость фазы, которая зависит от температуры (функции времени и координаты) и является комбинацией диффузии $D_{\delta}^*(A)$, $D_{\delta}^*(B)$ меченых атомов A , B и термодинамического стимула преобразования $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T)$ [12]:

$$D_{\delta}^W(T(t, x)) = (c_{\delta} D_{\delta}^*(A) + (1 - c_{\delta}) D_{\delta}^*(B)) \times \Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T(t, x)) / k_B T(t, x), \quad (5)$$

где $c_{\delta} D_{\delta}^*(A) + (1 - c_{\delta}) D_{\delta}^*(B) = D_{0\delta}^* \exp(-Q_{\delta}/k_B T(t, x))$, $D_{0\delta}$, Q_{δ} – соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации диффузии; k_B – постоянная Больцмана.

При интегрировании выражения (4) необходимо учесть, что прослойка $\Delta y_{\delta}(t, x)$ содержит слой Δy_0 с диффузионной проницаемостью D_0^W , в котором реакция прошла еще до начала СВС:

$$\Delta y_{\delta}^2(t, x) - \Delta y_0^2(t, x) = \frac{2}{c_{\delta}(1 - c_{\delta})} \int_{-\infty}^t (D_{\delta}^W(T(t', x)) - D_0^W) dt', \quad (6)$$

где t – время смыкания прослоек новой δ -фазы.

Перейдем к новым переменным $\xi = x - vt'$, $t' = \frac{x - \xi}{v}$, $dt' = -\frac{d\xi}{v}$

так, чтобы $\tilde{x} = x - vt$, $\begin{cases} \tilde{x} < 0 & \text{— after front} \\ 0 < \tilde{x} & \text{— in front} \end{cases}$. Тогда при $\tilde{x} = 0$ прослойки смыкаются $\Delta y_{\delta}(t, 0) = 2l$, решение (6) будет иметь вид

$$\Delta y_{\delta}^2(\tilde{x}) = \Delta y_0^2 + \frac{2}{c_{\delta}(1 - c_{\delta})} \frac{1}{v} \int_{\tilde{x}}^{+\infty} (D_{\delta}^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi, \quad (7)$$

а скорость распространения стационарного фронта

$$v = \frac{1}{4l^2 - y_0^2} \frac{2}{c_{\delta}(1 - c_{\delta})} \int_0^{+\infty} D_{\delta}^W(T(\xi)) - D_0^W d\xi. \quad (8)$$

В уравнении теплопроводности перейдем к введенной переменной \tilde{x}

$$-v \frac{\partial T}{\partial \tilde{x}} - a_{\delta}^2 \frac{\partial^2 T}{\partial \tilde{x}^2} = \begin{cases} 0, & \tilde{x} < 0, \Delta y(\tilde{x}) = 2l \text{ — after front} \\ q_{\delta}(\tilde{x}), & 0 < \tilde{x}, \Delta y_0 < \Delta y(\tilde{x}) < 2l \text{ — in front} \end{cases} \quad (9)$$

Подставим выражение (2) в формулу (9), предварительно заменив $dt = d\tilde{x}/v$, и получим уравнение, описывающее распространение тепла во фронте ($0 < \tilde{x}$):

$$-v \frac{\partial T}{\partial \tilde{x}} - a_{\delta}^2 \frac{\partial^2 T}{\partial \tilde{x}^2} = \frac{\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T(\tilde{x}))}{2lc_p\rho\Omega} v \frac{d\Delta y_{\delta}(\tilde{x})}{d\tilde{x}}. \quad (10)$$

Формальное решение уравнения (9) приводит к следующему интегральному уравнению:

$$T(\tilde{x}) = \begin{cases} T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{\infty} q_{\delta(\alpha,\zeta)}(T(\xi)) d\xi, & \tilde{x} < 0 \\ T_0 + \frac{1}{v} \int_{\tilde{x}}^{\infty} q_{\delta(\alpha,\zeta)}(T(\xi)) d\xi + \frac{1}{v} \int_{\infty}^{\tilde{x}} q_{\delta(\alpha,\zeta)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{a_{\delta}^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi, & 0 < \tilde{x} \end{cases}, \quad (11)$$

которое можно решить с помощью итерационной самосогласованной процедуры одновременного определения профиля изменения температуры (11) и скорости (8).

Чтобы избежать описанной итерационной процедуры, предложенную модель можно упростить, получив простые аналитические оценки максимальной температуры во фронте T_f и скорости прохождения фронта v . Это потребует использования еще одного допущения: при решении уравнения теплопроводности (но не диффузии!) пренебречь теплом, выделяющимся в результате образования новой фазы. Тогда в квазистационарном приближении $\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial x}$ уравнение теплопроводности будет

$$\text{иметь вид } -v \frac{\partial T}{\partial x} - a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad \text{с решением}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_0 \exp\left(-\frac{v}{a^2}x\right) \sim \exp\left(-\frac{x}{L}\right),$$

где ширина фронта

$$L = \frac{a^2}{v}. \quad (12)$$

За время $\tau \sim \frac{L}{v} = \frac{a^2}{v^2}$ прохода фронта шириной L

в результате реакционной диффузии δ -фаза с равновесной концентрацией c_{δ} должна сомкнуться:

$$\frac{2}{c_{\delta}(1 - c_{\delta})} \int_0^{\tau} D(T(t)) dt \approx (2l)^2 - (\Delta y_0)^2, \quad (13)$$

где $D(T) = D_{0\delta} \exp\left(-\frac{Q_{\delta}}{k_B T}\right) \frac{\Delta g_P \delta(\alpha, \zeta)}{k_B T}$.

В результате интегрирования уравнения (13) с использованием несложных, но громоздких математических преобразований получим выражение для скорости распространения стационарного фронта:

$$v = \sqrt{\frac{2}{c_{\delta}(1 - c_{\delta})} \frac{\alpha^2 D_0 \delta \Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}}{4l^2 - \Delta y_0^2} \frac{T_0 (k_B T_f + Q_{\delta})}{Q_{\delta}^2 (T_f - T_0)} \exp\left(-\frac{Q_{\delta}}{k_B T_f}\right)}, \quad (14)$$

где T_f – максимальная температура во фронте.

При оценке T_f используем формулу (10). Поскольку максимальная температура достигается за время t прохождения реакции по всей толщине эффективной прослойки $2l - \Delta y_0$, то изменение температуры равно

$$T_f - T_0 = \int_0^t q_{\delta}(x) dx = \frac{\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(2l - \Delta y_0)}{2lc_p\rho\Omega}. \quad (15)$$

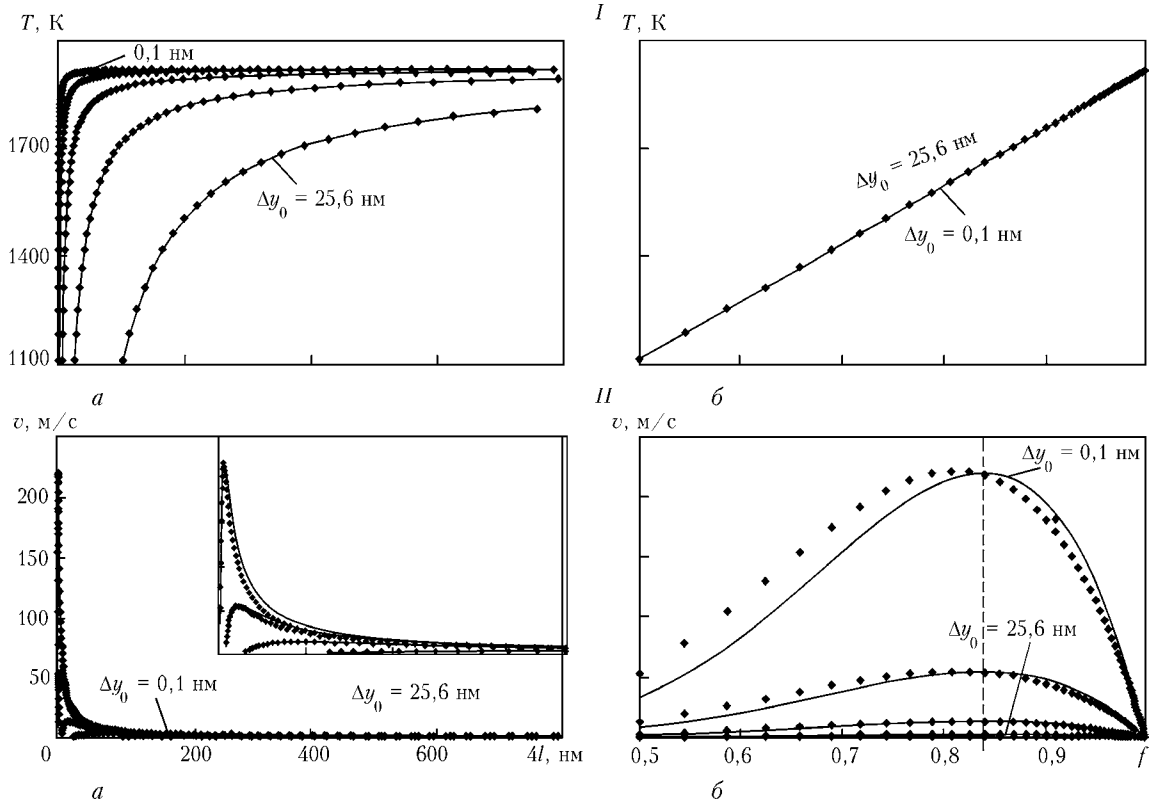


Рис. 5. Зависимости максимальной температуры во фронте T_f (I) и скорости фронта v (II) от периода мультислоя $4l$ (a) и коэффициента эффективности прослойки f (б) при различных значениях ширины начальной фазы Δy_0 в результате образования одной промежуточной фазы в ходе расчетов по самосогласованной модели (линии) и аналитической оценке (точки). Штриховая линия проходит через максимальные значения скорости при различных Δy_0

Очевидно, чем больше толщина начальной прослойки Δy_0 , тем ниже максимальная температура T_f во фронте. При $\Delta y_0 = 0$ будет достигнута максимальная температура $T_{\max} = T_0 + \frac{\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)}}{c_p \rho \Omega}$.

В предложенной аналитической оценке не учитывается влияние тепловыделения на профиль температуры (нуль в правой части уравнения теплопроводности), т. е. эта модель не является самосогласованной.

Для количественных оценок предложенных моделей с одной промежуточной фазой использовали параметры, приведенные в работе [9]: $c_{\delta} = 0,5$; $D_{0\delta}^* = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; $Q_{\delta} = 2,7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$; $a_{\delta}^2 = 7,451 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; $T_0 = 300 \text{ К}$; термодинамический стимул образования δ -фазы $\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)} = 7,36549 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ определен из оценки формулы (15) при $\Delta y_0 = 0$ и $T_f = 1919 \text{ К}$.

Для анализа результатов удобным является параметр $f = (2l - \Delta y_0)/(2l)$, определяющий долю прослойки, не прореагировавшей в ходе изготовления мультислоистой фольги, где возможно фазообразование в процессе СВС. То есть f показывает эффективность протекания реакции СВС (при $f \cong 1$ температура фронта достигает максимального значения $T_f = T_{\max}$) и может принимать значения от нуля (фазообразование прошло по всей толщине прослойки) до единицы (многослойная пленка сос-

тоит из чистых компонентов без промежуточных фаз). Поэтому введенный параметр f мы назвали коэффициентом эффективности прослойки. В компьютерных расчетах его значение находится в интервале $0,5 \leq f < 1$, поскольку мультислоистую фольгу с $f < 0,5$ неэффективно использовать в процессах СВС.

Величина l (четверть периода мультислоя) варьировалась от Δy_0 ($f = 0,5$, прореагировала половина прослойки) до 200 нм (максимальные значения при напылении), а толщина прослойки Δy_0 , которая взаимодействовала до прохождения фронта горения, изменялась от 0,1 нм ($f \cong 1$, меньше межплоскостного расстояния) до 100 нм ($f = 0,5$, половина максимальной толщины прослойки при напылении). На графиках представлены результаты для Δy_0 , принимающего значения 0,1; 0,4; 1,6; 6,4; 25,6 нм.

В ходе компьютерных расчетов фиксировали максимальную температуру во фронте (рис. 5, I); скорость фронта по формуле (8) (рис. 5, II). Результаты сравнивали с оценками упрощенной аналитической модели: для скорости фронта по формуле (14), для максимальной температуры во фронте по формуле (15). Качественно профили скорости фронта совпали. Для количественного совпадения оказалось достаточно ввести подгоночный множитель p в формулах (12) и (14):

*Звездочкой помечены формулы (12), (14), (15), уточненные с применением подгоночного множителя.

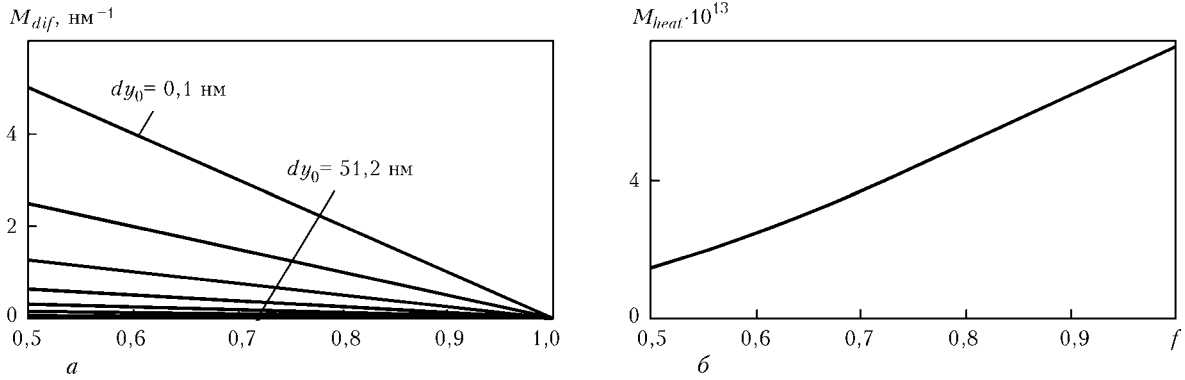


Рис. 6. Конкурирующие факторы M_{dif} (а) и M_{heat} (б), суперпозиция которых определяет немонотонный характер зависимости скорости фронта от коэффициента эффективности прослойки f ($Q = 1,35 \cdot 10^{-19}$ Дж)

$$L = p \frac{a^2}{v}, \quad (12^*)$$

$$v = \sqrt{p \frac{2}{c_8(1 - c_8)} \frac{\alpha^2 D_0 \delta \Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)}}{4l^2 - \Delta y_0^2} \frac{T_0(k_B T_f + Q_\delta)}{Q_\delta(T_f - T_0)} \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T_f}\right)}, \quad (14^*)$$

где $T_f = T_0 + (T_{max} - T_0)f$. (15^{*})

На рис. 5, II точками обозначены профили скорости фронта при оптимальном подгоночном множителе $p = 4,04$ (определен в максимальном значении зависимости $v(4l)$ при $\Delta y_0 = 0,1$ нм).

Поскольку результаты предложенных моделей качественно совпадают, то для анализа полученных зависимостей используем аналитические выражения (14) и (15). Из формулы (15) видно, что максимальная температура во фронте зависит от термодинамического стимула образования новой фазы.

Зависимость температуры от периода мультислоя $4l$ и толщины начальной прослойки новой фазы Δy_0 определяется коэффициентом эффективности прослойки f и имеет линейный характер (рис. 5, I, б). При фиксированном Δy_0 выход на асимптотическое значение температуры во фронте происходит, когда период мультислоя становится достаточным для прогрева с учетом Δy_0 : чем больше начальная прослойка, тем больше период мультислоя $4l$, при котором достигается максимальная температура во фронте (рис. 5, I, а).

Немонотонный характер зависимости скорости от периода мультислоя коррелирует не только с аналитическими оценками для твердо- [9] и газофазного [13] горения, но и с экспериментальными результатами для системы TiAl [14]. В области малых значений l коэффициент эффективности стремится к значению 0,5, что означает малый прогрев мультислоев, причиной которого авторы работы [14] считают «возрастание удельной поверхности межслоевых границ на единицу объема».

Проанализируем причину немонотонной зависимости скорости фронта от периода мультислоя с математической точки зрения. Если в выражении (14^{*}) подставить температуру фронта как функцию от коэффициента эффективности (15^{*}) и предста-

вить $\frac{1}{4l^2 - \Delta y_0^2}$ как $\frac{1}{4l^2 f(2 - f)}$, то скорость фронта можно описать функцией от двух переменных:

$$v(l, f) = \frac{1}{l} \sqrt{\text{const} \frac{1}{f(2 - f)} \frac{(k_B T_f(f) + Q_\delta)}{(T_f(f) - T_0)} \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T_f(f)}\right)}, \quad (16)$$

т. е. скорость определяется двумя такими конкурирующими факторами (без учета постоянных величин):

диффузионным, обратно пропорциональным периоду мультислоя $M_{dif}(l) = 1/l$ и связанным с параболическим ростом новой фазы (чем больше l , тем длиннее диффузионный путь); убывающим с увеличением f (рис. 6, а);

тепловым, зависящим от температуры фронта как функции от коэффициента эффективности

$$M_{heat}(l, f) = \sqrt{\frac{1}{f(2 - f)} \frac{(k_B T_f(f) + Q_\delta)}{(T_f(f) - T_0)} \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T_f(f)}\right)}, \text{ и}$$

возрастающим с увеличением f (рис. 6, б).

При этом максимальная скорость достигается при одном и том же значении f , независимо от периода мультислоистой структуры (рис. 6, II, б). В свою очередь, положение максимума определяется энергией активации диффузии для данной фазы: при $Q_\delta = 2,7 \cdot 10^{-19}$ Дж максимуму скорости соответствует значение $f = 0,85$; при $Q_\delta = 1,35 \cdot 10^{-19}$ Дж максимум смещается в $f = 0,675$.

Падение скорости фронта при f , близком к 0,5, можно объяснить преобладающим влиянием теплового фактора M_{heat} , который убывает значительно резче, чем возрастает диффузионный множитель M_{dif} , т. е. при большом периоде мультислоев увеличивается диффузионный путь атомов, удлиняя время разогрева и, соответственно, делая его не настолько эффективным.

Кроме того, из формулы (16) очевидно, что произведение скорости и периода мультислоя определяется коэффициентом эффективности $l(f)v(f) = \text{Func}(f)$. Для проверки этого соотношения, полученного из простой аналитической модели, построили зависимости $l(f)v(f)$ при изменении Δy_0 и фиксированных l для результатов по самосогласованной модели (рис. 7). Кривые совпадают (незначительные расхождения вызваны погрешностями ли-

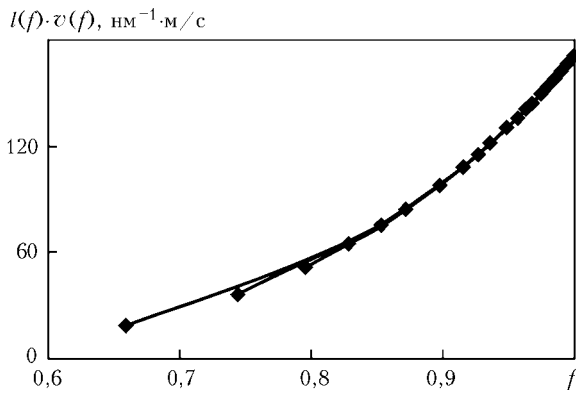


Рис. 7. Зависимости произведения $l(f)v(f)$ от периода коэффициента эффективности прослойки f при изменении значений ширины начальной фазы Δy_0 и фиксированных значениях l (50, 75, 100, 125, 150, 175 нм) в результате расчетов по самосогласованной модели

нейной интерполяции при определении скорости для фиксированного l из зависимостей $v(l)$ при фиксированном Δy_0 , рис. 6, а). Полученный результат еще раз подтверждает адекватность простой оценки.

Поскольку мультислойные фольги являются неравновесными объектами, то нет гарантии, что диффузионные и термодинамические параметры нашей модели можно брать из таблиц физических величин. Это касается прежде всего стимулов превращения и энергии активации диффузии. Мы предлагаем трактовать их как подгоночные параметры в уравнении (14*). Заметим, что производная $\ln(l(f)v(f))$ по f (с учетом (15*)) зависит только от одного параметра Q_δ :

$$\frac{d \ln(l(f)v(f))}{df} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{f^2(2-f)} \frac{Q_\delta}{(T_{\max} - T_0)} \right) - \frac{Q_\delta}{k_B T(f)}$$

Сравнение с экспериментальной кривой позволяет произвести однопараметрическую подгонку величины Q_δ . Подогнанное значение Q_δ можно использовать для нахождения второго свободного параметра $D_{0\delta} \Delta g_\delta(\alpha, \zeta)$.

Выводы

1. Использован феноменологический подход для описания стационарного режима процесса СВС, контролируемого реакционной диффузией. Предложенные модели могут быть использованы для оценки влияния фазообразования на параметры фронта горения.

2. Сравнение результатов, полученных из простой аналитической оценки, с результатами численных расчетов по более сложной самосогласованной схеме позволяет подобрать подгоночный параметр. Его использование в формуле (14*) делает возможным простую для расчетов оценку скорости фронта горения.

3. Обнаружено самоподобие в поведении мультислойной системы при фиксированном значении предложенного параметра эффективности f .

4. Полученные в рамках простых феноменологических моделей скейлинговые зависимости мож-

но использовать для оценки диффузионных и термодинамических параметров системы, а также для подгонки (калибровки) компьютерных расчетов температуры и скорости фронта горения к экспериментальным данным.

5. Откорректированную модель, адекватно описывающую реальные эксперименты СВС в тонких пленках, можно использовать для прогнозирования протекания реакций СВС в широком интервале характеристик многослойных фольг (толщин и периода мультислоя, концентрационного состава, дефектности и т. д.). Это позволит оптимизировать необходимые параметры протекания реакции СВС в тонких фольгах, не прибегая к большому количеству экспериментов.

Работа поддержана Министерством образования и науки Украины, Государственным фондом фундаментальных исследований Украины, целевой комплексной программой НАН Украины «Наносистемы. Нанотехнологии. Наноматериалы» (проект № 91/09-Н).

1. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000. — 224 с.
2. Диффузионная сварка микродисперсного композита Mg + 27% Al₂O₃ с применением нанослойной фольги Ni/Al / А. Я. Ищенко, Ф. В. Фальченко, А. И. Устинов и др. // Автомат. сварка. — 2007. — № 7. — С. 5–9.
3. Diffusion welding of gamma-TiAl alloys through nano-layered foil of Ti/Al system / A. I. Ustinov, Yu. V. Falchenko, A. Ya. Ishchenko et al. // Intermetallics. — 2008. — V.16. — P. 1043–1045.
4. Шишкин А. Е., Роговченко Д. С., Устинов А. И. Определение мощности теплового потока при протекании реакции СВС в микрослойной фольге // Металлофизика и новейшие технологии. — 2009. — 31, № 9. — С. 1179–1188.
5. Лариков Л. Н., Гейченко В. В., Фальченко В. М. Диффузия в упорядоченных сплавах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 214 с.
6. Colgan E. G. A review of thin-film aluminide formation // Mater. Sci. Rep. — 1990 — V. 5. — P. 1–44.
7. Ma E., Nicolet M. A., Nathan M. NiAl₃ formation in Al/Ni thin-film bilayers with and without contamination // J. Appl. Phys. — 1989. — V. 65. — P. 2703–2712.
8. Effect of overall composition on thermally induced solid-state transformation in thick EB-PVD Al/Ni / A. Ustinov, L. Olikhovska, T. Melnichenko, A. Shyshkin // Sur. and Coat. Technologies. — 2008. — V. 202. — P. 3832–3838.
9. Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils / B. Mann, A. J. Gaven, M. E. Reiss et al. // J. Appl. Phys. — 1997. — V. 82. — P. 1178–1188.
10. Gusak M., Yarmolenko M. V. A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples // J. of Applied Physics. — 1993. — V. 73. — P. 4881–4884.
11. Модели твердофазных реакций / А. М. Гусак, А. О. Богатырев, Т. В. Запорожец и др. — Черкассы: ЧНУ, 2004. — 314 с.
12. Gusak A. M., Tu K. N. Interaction between the Kirkendall effect and the inverse Kirkendall effect in nanoscale particles // Acta Mat. — 2009. — V. 57. — P. 3367–3373.
13. Струнин В. А., Манелис Г. Б. Влияние газовой фазы на характеристики горения слоевой системы «сэндвич» // Физика горения и взрыва. — 2004. — 40, № 3. — С. 22–27.
14. Безгазовое горение многослойных биметаллических нанопленок Ti/Al / А. С. Рогачев, А. Э. Григорян, Е. В. Илларионова и др. // Там же. — 2004. — 40, № 2. — С. 45–51.

Черкас. нац. ун-т им. Богдана Хмельницкого
Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины

Поступила в редакцию 02.11.2009