

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ ФОЛЬГ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СВС

М.В. КРАВЧУК, А.И. УСТИНОВ

ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ, 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Характеристики процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) фольги с многослойной структурой на основе элементов, способных к образованию интерметаллических соединений, определяются многими термодинамическими и структурными параметрами. Это значительно усложняет возможности прогнозирования характеристик протекания в них реакции СВС при изменении структуры и химического состава фольги. В работе в рамках феноменологической модели проведен анализ эффективности влияния этих параметров на температуру фронта реакции СВС и скорость в многослойной фольге. Показано, что скорость распространения фронта СВС и интенсивность теплообразования немонокотонно зависят от структурных параметров. На примере многослойной фольги Ni/Al определены структурные параметры, при которых достигаются максимальные значения интенсивности теплообразования в фольге в процессе СВС и предложен метод их определения. Библиогр. 8, табл. 1, рис. 11.

Ключевые слова: фазовые превращения, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, реакционная диффузия, многослойные фольги, теплопроводность, структурные параметры, интенсивность теплообразования

Известно [1–3], что в многослойных фольгах (МФ) на основе интерметаллидообразующих элементов при определенных условиях можно инициировать процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с интенсивным выделением тепла. Такие многослойные фольги рассматривают [3], как источники тепла, которые могут обеспечить локальный разогрев зоны соединения, необходимый для реализации процесса соединения материалов путем сварки или пайки. Показано, что скорость и температура фронта реакции СВС в МФ зависят от ее химического состава и структуры. С практической точки зрения, необходимо знать параметры МФ, которые могут обеспечить максимальный уровень теплообразования в процессе СВС.

Поскольку поиск оптимальной структуры фольги с высокой реакционной способностью связан с решением многопараметрической задачи необходимо было оценить эффективность влияния на ее характеристики различных параметров МФ, включая не только характеристики ее микроструктуры, но и термодинамические параметры, такие, как коэффициент взаимной диффузии элементов, энергия активации диффузии и термодинамический стимул образования интерметаллида.

В данной работе в рамках феноменологической модели [4–6] исследовано влияние структурных и термодинамических характеристик МФ на их реакционную способность в режиме стационарного процесса СВС.

Методика исследования. Известно [4], что в режиме стационарного процесса распространения фронта СВС в МФ между ее структурными и термодинамическими параметрами можно установить взаимосвязь путем совместного решения уравнений теплопроводности и диффузии между реакционными элементами.

Схематически структуру МФ (рис. 1) можно представить, как чередование слоев элементов *A* и *B*, с периодом мультислоя $4l$ (λ), которые разделены прослойкой толщиной Δy_0 интерметаллидной фазы, образующейся в фольге в процессе ее изготовления. В работе [4] показано, что скорость распространения фронта СВС в случае эквимолярного состава фольги можно представить в виде:

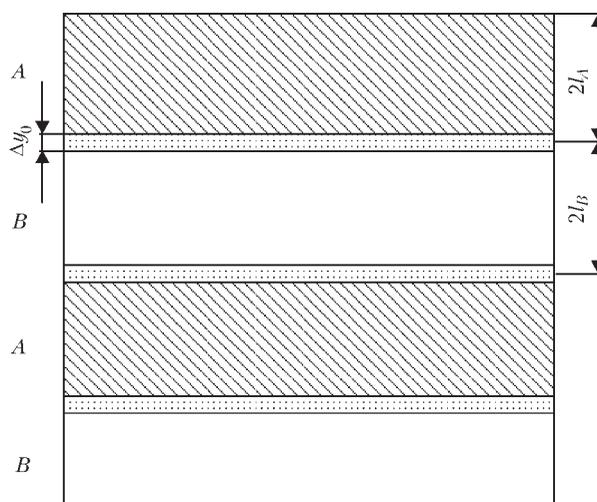


Рис. 1. Схематическая структура многослойной фольги



$$V = \sqrt{32,32 \cdot \frac{a^2 D_0 \Delta g}{(4l^2 - \Delta y_0^2)} \cdot \frac{T_0 (kT_f + Q)}{Q^2 (T_f - T_0)} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT_f}\right)}, \quad (1)$$

где D_0 — коэффициент взаимной диффузии, Q — энергия активации взаимной диффузии; Δg — термодинамический стимул образования интерметаллидной фазы; a^2 — коэффициент температуропроводности; k — постоянная Больцмана; T_0 — начальная температура фольги; T_f — температура фронта, которая вычисляется по формуле:

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta g}{3 \cdot k} \cdot f \quad (2)$$

где $f = (2l - \Delta y_0)/2l$ — эффективность фольги (объемная доля элементов, не вступивших в реакцию). Термодинамический стимул Δg — это свободная энергия образования интерметаллидной фазы из элементов A и B .

Из приведенных уравнений (1) и (2) видно, что термодинамические параметры определяются элементами, на основе которых формируется многослойная структура, а структурные параметры — условиями приготовления фольги. Если определены все параметры, которые входят в уравнения (1) и (2), можно рассчитать характеристики реакционной способности фольги в режиме стационарного распространения СВС.

Для реальных систем часть из этих параметров не определены, а некоторые зависят от условий приготовления фольги и могут меняться в определенных пределах. Если, например, период мультислоя МФ определяется с достаточной степенью точности путем исследования микроструктуры ее поперечного сечения, то поскольку толщина промежуточного слоя по теоретическим оценкам может составлять несколько нанометров, ее определение прямыми микроструктурными исследованиями затруднено. Однако если изготовить две фольги на основе одной системы А/В в одинаковых условиях с различными периодами мультислоя λ_1 и λ_2 (при условии $\lambda_1 > \lambda_2$), то определив для таких фольг температуры фронта СВС T_{f1} и T_{f2} можно, воспользовавшись уравнением (2), решить его относительно параметра Δy_0

$$\Delta y_0 = \frac{\lambda_1 \lambda_2 (T_{f1} - T_{f2})}{2[(T_{f1} - T_0)\lambda_1 - (T_{f2} - T_0)\lambda_2]} \quad (3)$$

Вместе с тем, учитывая, что структурные и термодинамические параметры могут иметь оценочную величину, важно определить эффективность влияния каждого из этих параметров на реакционную способность фольги. Это даст возможность не только прогнозировать ее характеристики в зависимости от термодинамических и структурных параметров, но и оценить их «чув-

ствительность» к точности определения этих параметров.

Результаты исследования и их обсуждение.

Для определения исследовали влияние термодинамических и структурных параметров на примере многослойной фольги Ni/Al эквипотомного состава. Значения термодинамических параметров системы Ni/Al были взяты такие же, как и в работе [4]: $D_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, $Q = 2,7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, $a^2 = 7,42 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, $T_0 = 300 \text{ К}$; $\Delta g = 7,36549 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$.

В работе [4] показано, что существует линейная зависимость температуры фронта СВС реакции от коэффициента эффективности фольги при различных значениях толщины начальной прослойки. Рассмотрим влияние термодинамических параметров на температуру фронта СВС и скорость его распространения. С этой целью, исходя из уравнения (2) была рассчитана температура фронта СВС в зависимости от термодинамического стимула при различных структурных параметрах фольги. Видно (рис. 2), что при увеличении термодинамического стимула температура фронта СВС линейно растет независимо от структуры фольги. Однако на уровень температуры фронта СВС существенно влияют структурные характеристики фольги. Так, например, при $\Delta g = 7,36549 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ температура фронта СВС изменяется в диапазоне от 1400 до 2000 К при увеличении периода мультислоя от 50 до 300 нм и уменьшении толщины промежуточного слоя от 8 до 4 нм. В связи с этим были рассчитаны зависимости температуры фронта от толщины промежуточного слоя Δy_0 и периода мультислоя λ при постоянном значении термодинамического стимула. Видно (рис. 3), что для любого периода мультислоя при увеличении толщины промежуточного слоя температура фронта СВС уменьшается. К уменьшению температуры фронта СВС приводит и уменьшение периода мультислоя, тем зна-

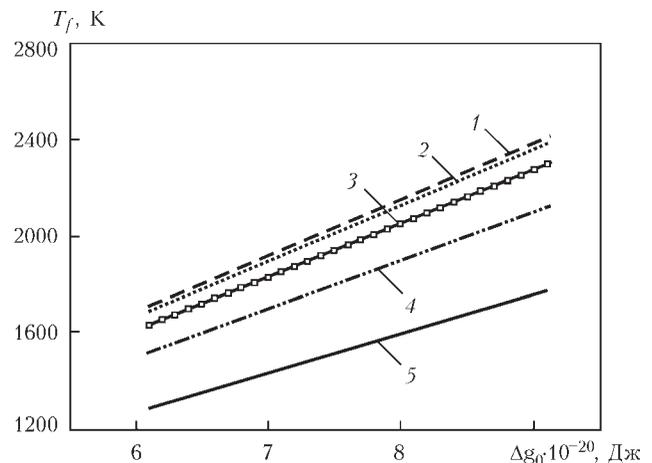


Рис. 2. Зависимость температуры на фронте СВС от термодинамического стимула: 1 — $\lambda = 300 \text{ нм}$, $\Delta y_0 = 4 \text{ нм}$; 2 — $\lambda = 50 \text{ нм}$, $\Delta y_0 = 1 \text{ нм}$; 3 — $\lambda = 100 \text{ нм}$, $\Delta y_0 = 4 \text{ нм}$; 4 — $\lambda = 50 \text{ нм}$, $\Delta y_0 = 4 \text{ нм}$; 5 — $\lambda = 50 \text{ нм}$, $\Delta y_0 = 8 \text{ нм}$

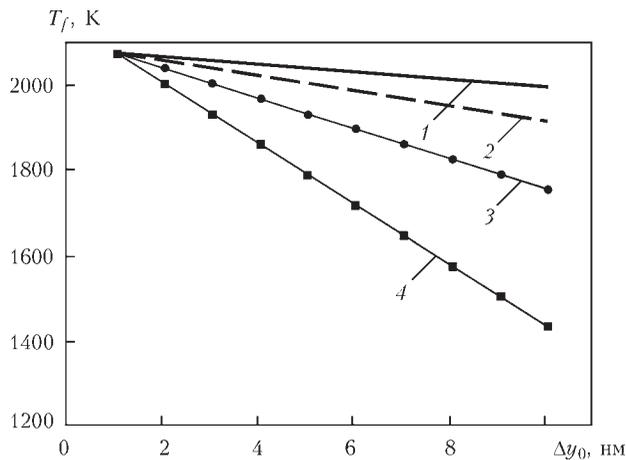


Рис. 3. Зависимость температуры фронта СВС от толщины промежуточного слоя Δy_0 для фольги Ni/Al с различными периодами мультислоя: 1 — $\lambda = 400$ нм; 2 — $\lambda = 200$ нм; 3 — $\lambda = 100$ нм; 4 — $\lambda = 50$ нм

чительнее, чем больше толщина промежуточного слоя (рис. 4).

Таким образом, из проведенного анализа видно, что температура фронта СВС зависит как от термодинамического стимула, так и от структурных характеристик фольги. Для обобщения такой взаимосвязи, были рассчитаны зависимости температуры фронта СВС от величины $\Delta g f$ (в дальнейшем как «термодинамический коэффициент эффективности» фольги), которые определяются, как физической природой элементов, формирующих слоистую фольгу, так и ее структурными характеристиками. Установлено (рис. 5), что зависимость температуры фронта СВС от термодинамического коэффициента эффективности линейная и инвариантна по отношению к структурным характеристикам.

Поскольку величина Δg определяется природой элементов, формирующих многослойную структуру, то для увеличения термодинамического коэффициента эффективности фольги необходи-

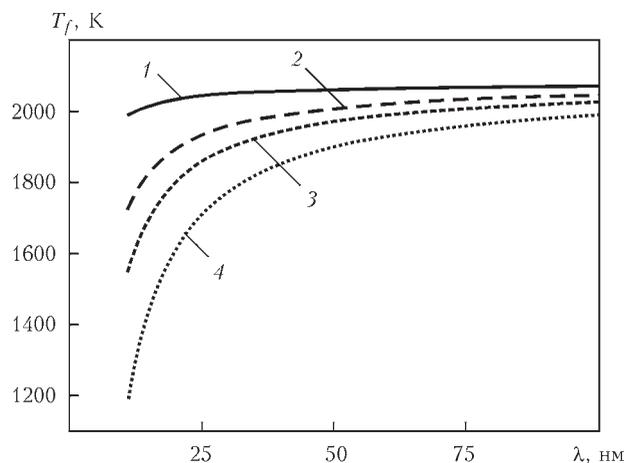


Рис. 4. Зависимость температуры фронта СВС от периода мультислоя для фольги Ni/Al с различными толщинами промежуточного слоя: 1 — $\Delta y_0 = 1$ нм; 2 — $\Delta y_0 = 4$ нм; 3 — $\Delta y_0 = 6$ нм; 4 — $\Delta y_0 = 10$ нм

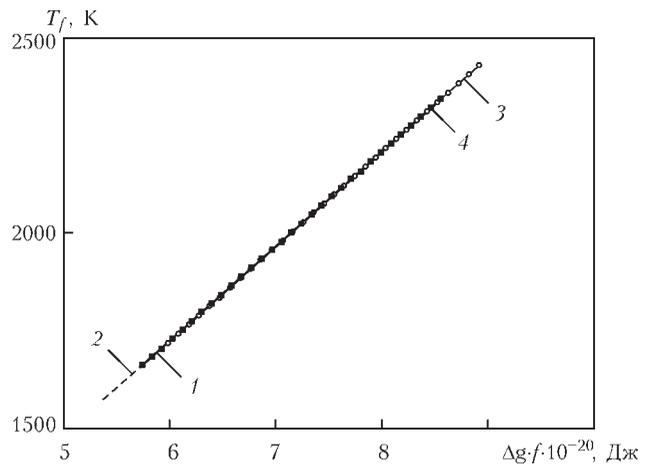


Рис. 5. Зависимость температуры фронта горения от термодинамического коэффициента эффективности фольги Ni/Al: 1 — $\lambda = 50$ нм, $\Delta y_0 = 1$ нм; 2 — $\lambda = 50$ нм, $\Delta y_0 = 3$ нм; 3 — $\lambda = 100$ нм, $\Delta y_0 = 1$ нм; 4 — $\lambda = 100$ нм, $\Delta y_0 = 3$ нм

мо увеличить объемную долю элементов, не вступивших в реакцию в процессе ее приготовления. Согласно (2) этого можно достичь за счет уменьшения толщины промежуточной прослойки и увеличения периода мультислоя.

Вместе с тем, при практическом использовании многослойных фольг в качестве локального источника тепла не только температура фронта СВС будет определять ее эффективность для обеспечения локального разогрева зоны соединения в процессе реакционной сварки или пайки, но и скорость распространения фронта СВС. При малой скорости распространения фронта СВС отвод тепла из зоны соединения будет уменьшать способность фольги к локальному разогреву этой зоны. Уменьшить негативное влияние этого процесса можно за счет увеличения скорости распространения фронта СВС.

Согласно (1) одним из параметров, который влияет на скорость распространения фронта реакции СВС, является термодинамический стимул.

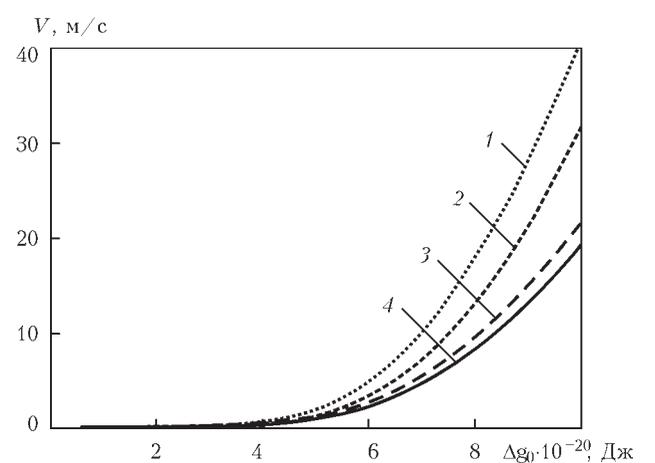


Рис. 6. Зависимость скорости прохождения реакции от термодинамического стимула фольги Ni/Al: 1 — $\lambda = 50$ нм, $\Delta y_0 = 1$ нм; 2 — $\lambda = 50$ нм, $\Delta y_0 = 3$ нм; 3 — $\lambda = 100$ нм, $\Delta y_0 = 1$ нм; 4 — $\lambda = 100$ нм, $\Delta y_0 = 3$ нм

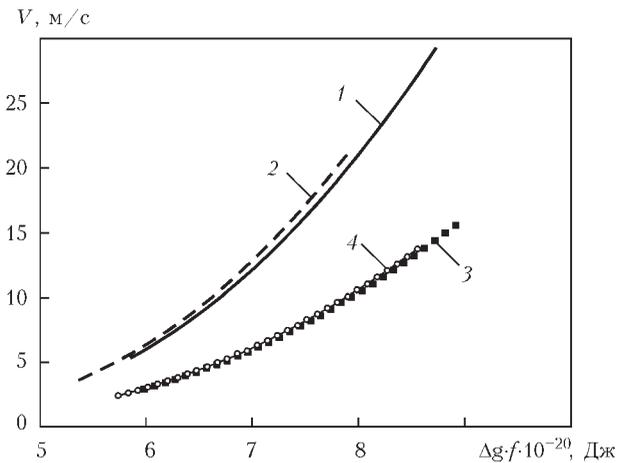


Рис. 7. Зависимость скорости прохождения реакции от термодинамического коэффициента эффективности фольги Ni/Al: 1 — $\lambda = 50$ нм, $\Delta y_0 = 1$ нм; 2 — $\lambda = 50$ нм, $\Delta y_0 = 3$ нм; 3 — $\lambda = 100$ нм, $\Delta y_0 = 1$ нм; 4 — $\lambda = 100$ нм, $\Delta y_0 = 3$ нм

Как видно из рис. 6, скорость распространения фронта реакции СВС отлична от нуля только в том случае, когда его величина превышает некоторое критическое значение, в противном случае реакция СВС не происходит. Можно предположить, что в системах, для которых термодинамический стимул меньше критической величины реализовать реакцию СВС не представляется возможным.

Если термодинамический стимул больше этой критической величины, то при увеличении термодинамического коэффициента эффективности фольги скорость распространения фронта СВС будет возрастать по параболическому закону. Причем, темп роста зависит от структурных характеристик фольги: чем меньше период мультислоя и меньше толщина промежуточного слоя, тем больше интенсивность роста скорости распространения СВС при увеличении термодинамического стимула.

Однако, как видно из рис. 7 зависимость скорости распространения фронта СВС от термодинамического коэффициента эффективности почти не

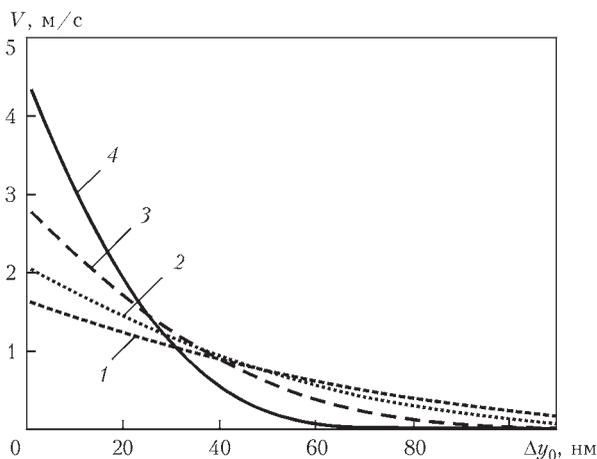


Рис. 8. Зависимость скорости прохождения реакции от толщины промежуточного слоя: 1 — $\lambda = 480$ нм; 2 — $\lambda = 380$ нм; 3 — $\lambda = 280$ нм; 4 — $\lambda = 180$ нм

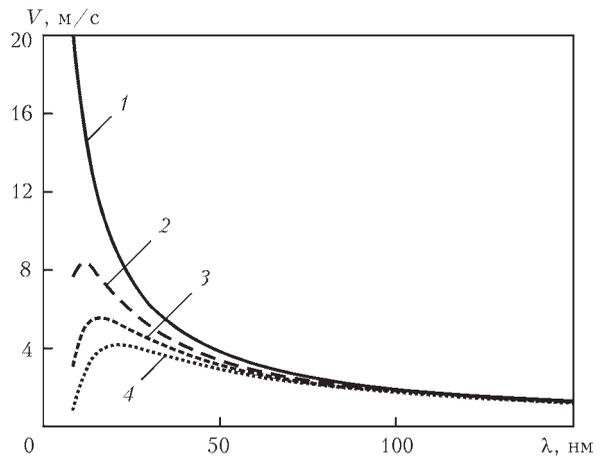


Рис. 9. Зависимость скорости распространения фронта горения от периода мультислоя: 1 — $\Delta y_0 = 1$ нм; 2 — $\Delta y_0 = 4$ нм; 3 — $\Delta y_0 = 6$ нм; 4 — $\Delta y_0 = 8$ нм

зависит от толщины промежуточного слоя, а определяется лишь периодом мультислоя.

При исследовании влияния параметров микроструктуры фольги (при неизменном значении термодинамических параметров) оказалось (рис. 9), что для толщины промежуточного слоя 3...4 нм происходит инверсия зависимости скорости распространения фронта СВС от периода мультислоя — при меньших значениях толщины промежуточного слоя скорость распространения фронта существенно возрастает при уменьшении периода мультислоя, а при больших — она уменьшается.

Немонотонная зависимость скорости распространения фронта наблюдается и при изменении периода мультислоя (рис. 9). Видно, что при уменьшении периода мультислоя скорость фронта реакции СВС растет, но, достигнув некоторой критической величины, она уменьшается.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что для обеспечения максимальной скорости распространения фронта СВС период мультислоя должен определяться с учетом толщины промежуточного слоя. Учитывая, что эта величина имеет конкретное значение, которое определяется условиями приготовления фольги, скорость распространения фронта СВС можно варьировать за счет изменения периода мультислоя.

Для определения области значений параметров микроструктуры многослойной фольги, при которых она будет способна к интенсивному разогреву зоны соединения, проведем оценку интенсивности теплообразования (ИТО) W на участке фольги толщиной d , см, длиной $l = 1$ см и шириной $m = 1$ см при прохождении через нее фронта реакции СВС как

$$W = \frac{Q}{S\tau}, \quad (4)$$

где Q — количество тепла, выделяемое на участке фольги, которое может быть определено из соотношения $Q = C(T_f - T_0)d\rho S$ (C — теплоемкость

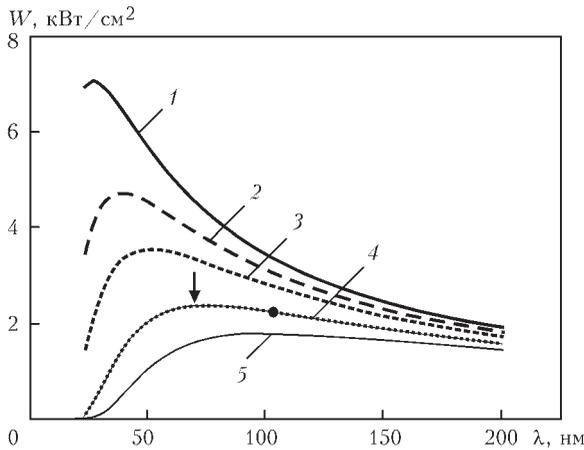


Рис. 10. Зависимость ИТО в процессе распространения СВЧ реакции в фольге Ni/Al толщиной 26 мкм от периода мультислоя при различных толщинах промежуточного слоя: 1 — $\Delta y_0 = 2$ нм; 2 — $\Delta y_0 = 3$ нм; 3 — $\Delta y_0 = 4$ нм; 4 — $\Delta y_0 = 6$ нм; 5 — $\Delta y_0 = 8$ нм

фольги; ρ — удельный вес фольги; S — площадь участка фольги; τ — время прохождения фронта через участок фольги, который определяется как $\tau = l/V$. После подстановки в (4) значений, входящих в выражения, получим

$$W = \frac{C(T_f - T_0)d\rho V}{l} \quad (5)$$

или с учетом (2)

$$W = \frac{Cd\rho}{3lk} \Delta g f V. \quad (6)$$

Из выражения (6) видно, что с увеличением коэффициента эффективности фольги f и скорости распространения фронта СВЧ V , величина ИТО возрастает. Однако, учитывая, что скорость распространения фронта имеет немонотонную зависимость от структурных параметров, следует ожидать, что и ИТО также будет иметь немонотонную зависимость от этих параметров.

Действительно, как видно из рис. 10 величина ИТО при уменьшении периода мультислоя, независимо от толщины промежуточной прослойки, вначале возрастает, а затем, после достижения определенной величины, начинает уменьшаться. Сравнивая зависимости W от периода мультислоя λ , рассчитанные при различных значениях толщины промежуточной прослойки Δy_0 , можно видеть, что величина максимального значения ИТО тем большая, чем тоньше прослойка Δy_0 .

Обращает на себя внимание то, что положение максимума также зависит от толщины прослойки — чем тоньше прослойка, тем при меньшем периоде мультислоя достигается максимальное значение ИТО.

Из полученных результатов следует, что, если известна толщина прослойки, которая образуется при определенных условиях осаждения МФ, то построив

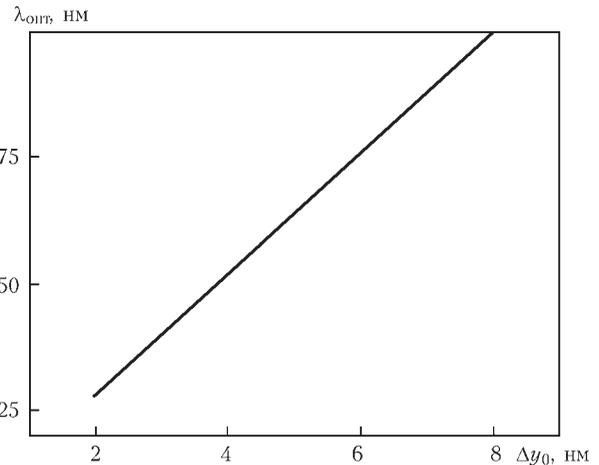


Рис. 11. Зависимость оптимального периода мультислоя $\lambda_{\text{опт}}$ от толщины промежуточного слоя Δy_0 в фольге Ni/Al

предварительно зависимости W от периода мультислоя λ для различных значений толщин прослойки, можно определить $\lambda_{\text{опт}}$, при котором будет достигаться максимальная ИТО.

Рассмотрим возможность определения $\lambda_{\text{опт}}$ основываясь на экспериментальном исследовании МФ с различными периодами мультислоя, полученных в одинаковых условиях. Для этого способом послойного электронно-лучевого осаждения [7] никеля и алюминия были изготовлены две фольги (в одинаковых условиях) с разным периодом мультислоя. Характеристики фольг и условия их осаждения приведены в таблице, где d — толщина фольги; $T_{\text{под}}$ — температура подложки; $V_{\text{конд}}$ — скорость осаждения.

Для измерения температуры фронта СВЧ T_f и скорости его распространения V_f воспользовались методом, представленным в работе [8].

Из уравнения (3) была рассчитана толщина промежуточного слоя, которая составила величину порядка $\Delta y_0 = 6,5$ нм. Исходя из рассчитанной зависимости $\lambda_{\text{опт}}$ от толщины промежуточного слоя Δy_0 , представленной на рис. 11, можно видеть, что при данных условиях получения МФ, когда толщина промежуточной прослойки $\Delta y_0 = 6,5$ нм, максимальные значения ИТО могут составить $2,3$ кВт/см² при условии, что период мультислоя $\lambda = \lambda_{\text{опт}}$ ($\lambda_{\text{опт}} \approx 72 \dots 80$ нм).

Можно также определить условие получения фольги с максимальной ИТО если, воспользовавшись уравнением (5), рассчитать ИТО для фольги с наименьшим периодом мультислоя (фольга 1) и нанести это значение на график зависимости W от периода мультислоя λ (рис.10). Видно, что полученную таким образом экспериментальную точку

Характеристики фольг и условия их осаждения

№ фольги	d , мкм	$T_{\text{под}}$, °C	$V_{\text{конд}}$, мкм/мин	λ , нм	T_f , °C	V_f , м/с	W , кВт/см ²
1	25	220±10	1,9	104	1160	1,23	2,21
2	30	225±10	1,9	520	1290	0,49	0,7



ку можно соотнести с одной из зависимостей W от периода мультислоя λ , рассчитанных ранее для МФ с различными толщинами прослоек. Совпадение экспериментальной точки с одной из кривых на рис. 10 позволяет определить, как толщину прослойки, так и положение максимума W , которое соответствует периоду мультислоя 72...80 нм. Сопоставляя полученные значения $\lambda_{\text{опт}}$, определенные различными способами, можно видеть их удовлетворительное соответствие.

Из теоретического анализа и экспериментальной оценки оптимального периода мультислоя можно видеть, что факторы способствующие увеличению толщины промежуточного слоя приводят к повышению оптимального периода мультислоя и снижению величины ИТО.

Выводы

1. В рамках феноменологической модели стационарного распространения фронта реакции СВС в многослойной структуре на основе реакционных элементов эквивалентного состава предложена методика определения толщины промежуточного слоя, который возникает в фольге в процессе ее изготовления, путем определения температуры фронта СВС двух многослойных фольг с различными периодами мультислоя изготовленных в одинаковых условиях.

2. Показано, что температура фронта СВС становится существенно зависимой от толщины промежуточного слоя для многослойных структур с периодом мультислоя меньше 50 нм.

3. Подтверждено, что температура фронта распространения СВС в стационарном режиме имеет линейную зависимость от термодинамического коэффициента эффективности фольги.

4. Показано, что распространение фронта СВС в стационарном режиме возможно, если термоди-

намической коэффициент эффективности фольги превышает некую критическую величину, выше которой скорость распространения фронта СВС увеличивается по параболическому закону.

5. Установлено, что максимальный уровень ИТО при распространении фронта СВС в многослойной фольге определяется толщиной промежуточного слоя и периодом мультислоя. При увеличении толщины промежуточного слоя период мультислоя необходимо увеличивать для обеспечения максимальной ИТО.

1. *Концепция* развития СВС как области научно-технического прогресса / Отв. ред. А.Г. Мержанов. – Черноголовка: Территория, 2003. – С.368
2. *Diffusion* welding of TiAl alloys through nano-layered foil of Ti/Al system / A.I. Ustinov, Yu.V. Falchenko, A.Ya. Ishchenko et al. // *Intermetallic*. – 2008. – 16. – P. 1043–1045.
3. *Безгазовое* горение многослойных биметаллических нанопленок Ti/Al / А.С. Рогачев, А.Э. Григорян, Е.В. Илларионова и др. // *Физ. горения и взрыва*. – 2004. – № 2(40). – С. 45–51.
4. *Запорожец Т.В., Гусак А.М., Устинов А.И.* Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах (феноменологическая модель). 1. Одностадийная реакция // *Современ. электрометаллургия*. – 2010. – Т.1. – С. 40–46.
5. *Zaporozhets T.V., Gusak A. M., Ustinov A.I.* SHS reactions in nanosized multilayers – analytic model versus numeric model // *Intern. J. of Self Propagating High Temperature Synthesis*. – 2010. – Vol. 19(4). – P. 227–236.
6. *Запорожец Т.В.* Моделирование стационарного режима распространения реакции СВС в нанослойных материалах (феноменологическая модель). Двухстадийная реакция // *Вісник Черкаського університету*. – 2010. – Т. 185. – С. 16–30.
7. *Effect* of overall composition on thermally induced solid-state transformations in thick EB PVD Al/Ni multilayers / A.I. Ustinov, L.A. Olikhovska, T.V. Melnichenko, A.E. Shyshkin // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202(16). – P. 3832–3838.
8. *Invers* Problem for SHS in Multilayer Nanofolios: Prediction of Process Parameters for Singl-stage SHS Reaction / T.V. Zaporozhets, A.M. Gusak, Ya.D. Korol, A.I. Ustinov // *Intern. J. of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*. – 2013. – 22, № 4. – P. 217–225.

Поступила в редакцию 28.04.2015

■ ИМПУЛЬСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ ИНСТРУМЕНТА И ДЕТАЛЕЙ МАШИН (разработано в ИЭС)

Применяются для легирования (N, C, Mo, W, Cr и др.) и формирования нанокристаллической структуры поверхностного слоя изделий из сплавов на основе железа, алюминия, титана и твердого сплава, в металлургии: прокатные валки, ножи, пилы, ролики и барабаны; в машиностроение: инструмент для обработки: металлов, древесины, пластмассы, растительной продукции и другой. Детали запорной арматуры, штока гидродомкратов, детали гидроремонтного привода, торцевые уплотнения, шестерни и другое; в самолетостроении: детали планера самолета.

Преимущества:

- повышение износостойкости, противозадирной стойкости, прочности, антифрикционности, коррозионной стойкости, теплостойкости;
- работоспособность изделий повышается в 3–6 раз;
- технология осуществляется без нагрева изделия, изменения геометрических размеров и шероховатости.