



УДК 669.187.58

# 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  $\text{AlNi}$ , 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 одна низкотемпературная  $\beta$ -фаза  $\text{Al}_3\text{Ni}$  вплоть до полного израсходования алюминия, после чего низкотемпературная фаза станет «кормом» для следующей фазы  $\text{AlNi}$ , образующейся из  $\text{Al}_3\text{Ni}$  и оставшегося никеля вплоть до полного расходования обеих. В-третьих, возникновению  $\beta$ -фазы может предшествовать кратковременное образование фазы  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  [5]. Такой «рост по очереди» («sequential growth» или «one by one growth») давно известен для изотермических 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 называем двухстадийным.

Помимо указанных режимов, возможно много других. Например, одновременный рост обеих фаз с самого начала или рост сначала фазы  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  либо  $\text{AlNi}_3$  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), скорость



фазаобразования 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 фазаобразования в неизотермических условиях можно достичь, лишь заложив в модель возможность динамического перерасчета термодинамических и диффузионных параметров в каждый момент вре-

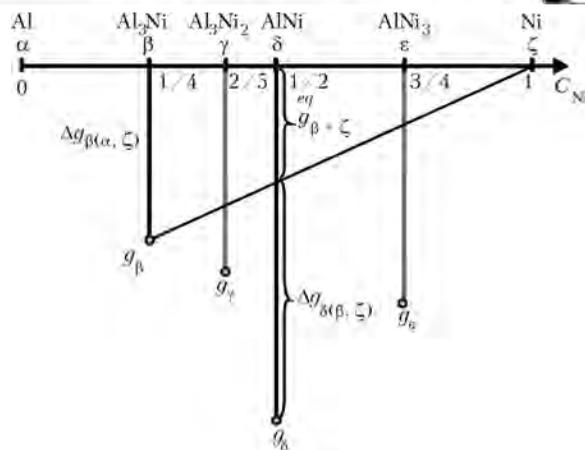


Рис. 1. Термодинамические стимулы образования фаз для системы Ni/Al, рассчитанные из работы [14]; термодинамические стимулы  $\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}$  и  $\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)}$  при последовательном образовании промежуточных фаз  $\beta$  и  $\delta$

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  $(c_k - c_i)/(c_k - c_j)$  — 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 металлохимических 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,  $c_{\beta}^{Ni} = 0,25$ ) и  $AlNi$  ( $\delta$ -фаза,  $c_{\delta}^{Ni} = 0,5$ ) в системе Al/Ni при начальном эквимолярном соотношении концентраций. Для

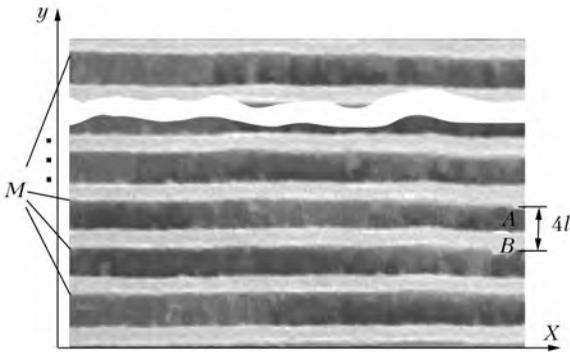


Рис. 2. Геометрия образца мультислойной бинарной пленки с периодом мультислоя  $4l$ . Фронт горения распространяется вдоль оси  $x$ . Толщина пленки  $M$  (ось  $y$ ), ширина пленки  $W$  (ось  $z$  перпендикулярна плоскости рисунка)

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  $D(c)$ :

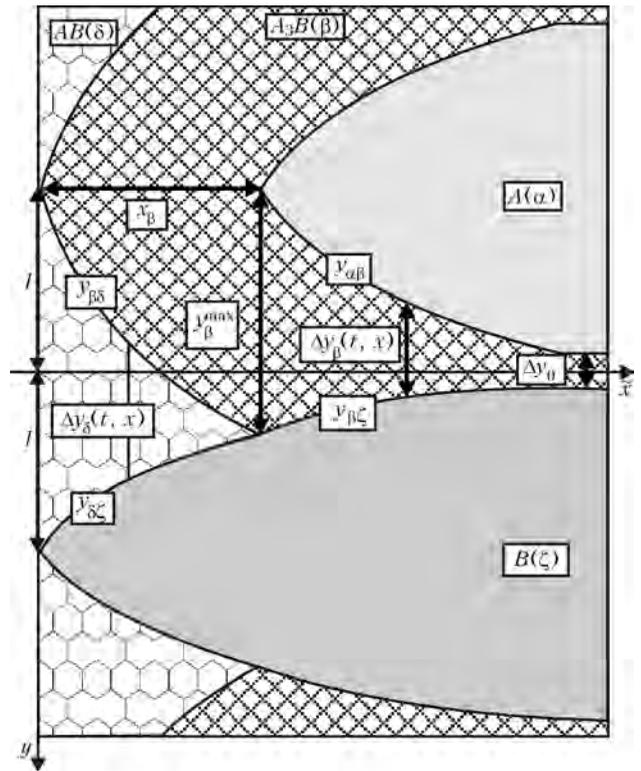


Рис. 3. Геометрия модели двухстадийного роста: сначала растет  $\beta$ -фаза, начиная с исходной толщины  $\Delta y_0$  (образованной до начала прохождения реакции) до максимальной толщины  $y_\beta^{max}$ , а затем вторая промежуточная фаза  $\delta$  — до максимальной толщины  $2l$

$$J_{left} \sim J_{right} \sim J = -\frac{\frac{1}{\Omega} \int_{c_{left}}^{c_{right}} D(c) dc}{x_{right} - x_{left}} = \frac{\frac{1}{\Omega} \bar{D} \Delta c}{x_{right} - x_{left}}, \quad (2)$$

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 образуются 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 подавлявшая ее предыдущая фаза использует весь материал, необходимый для своего роста. При СВС быстрый рост температуры приводит к уменьшению как длительности диффузионного истощения, так и инкубационного периода. Если инкубационный период уменьшается быстрее (т. е. энергия активации зародышеобразования выше, чем энергия активации диффузии), то такая фаза может появиться до истощения. В этом случае придется перейти к сценарию одновременного роста [7, 19].



При эквивалентном соотношении концентраций сначала растет первая промежуточная фаза  $\beta$  от исходной толщины  $\Delta y_0$ , образованной до начала прохождения реакции, до максимальной  $y_{\beta}^{\max}$  ( $4l/3$  для  $c_{\beta}^{\text{Ni}} = 0,25$ ), а затем вторая промежуточная фаза  $\delta$  до максимальной толщины, когда зарастает вся прослойка ( $4l$  для  $c_{\delta}^{\text{Ni}} = 0,5$ ) (рис. 3).

Для определения температурного профиля необходимо решить уравнение теплопроводности с учетом тепловыделения  $q(t, x)$  в результате неизотермических фазовых превращений, пересчитанного (с учетом теплоемкости) в скорость повышения температуры за счет этого тепловыделения (дополнительно к изменению температуры в результате дивергенции потока тепла):

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \begin{cases} 0, & x < vt \\ q(t, x), & x > vt \end{cases}$$

В квазистационарном приближении изменение температуры во времени определяется скоростью движения фронта реакции  $v$  в пространстве  $\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial x}$  (знак «минус» — проявление возрастания температурного профиля справа налево при движении фронта реакции слева направо). Тогда уравнение теплопроводности будет иметь вид

$$-v \frac{\partial T}{\partial x} - a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \begin{cases} 0, & \text{за фронтом} \\ q(t, x), & \text{во фронте} \end{cases}$$

Таким образом, для решения полученного уравнения теплопроводности необходимо знать скорость фронта  $v$  и тепловыделение  $q(t, x)$  на каждом малом интервале фронта  $dx$ . Поскольку во фронте последовательно растут две фазы, то область фронта будет состоять из двух частей с различными термодинамическими стимулами, коэффициентами диффузии, теплопроводности и т. д.

Запишем уравнение баланса вещества для движущихся межфазных границ (рис. 3)  $y_{\alpha\beta}$  (компонент А/промежуточная фаза  $\beta$ ),  $y_{\beta\zeta}$  (промежуточная фаза  $\beta$ /компонент В),  $y_{\beta\delta}$  ( $\beta$ -фаза/конечная фаза  $\delta$ ),  $y_{\delta\zeta}$  (конечная фаза  $\delta$ /компонент В), используя приближение квазистационарности (2). При этом каждое уравнение баланса на движущейся межфазной границе имеет простую структуру — произведение скачка концентраций по обе стороны границы на скорость движения границы равно скачку диффузионных потоков по обе стороны границы. Растворимостью никеля в алюминии и алюминия в никеле и соответствующими потоками растворения (в сравнении с потоками через растущие фазовые прослойки) будем пренебрегать. Кроме того, когда растущая фаза исчерпывает один из компонентов и сама становится крайней (пищей для следующей растущей фазы), концентрация внутри нее быстро выравнивается, и поток через нее становится практически нулевым. Поэтому разность потоков во всех

уравнениях баланса сводится к одному потоку через прослойку растущей фазы:

$$(c_{\beta} - 0) \frac{dy_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{D_{\beta} \Delta c_{\beta}}{y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta}}; \quad (1 - c_{\beta}) \frac{dy_{\beta\zeta}}{dt} = + \frac{D_{\beta} \Delta c_{\beta}}{y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta}},$$

$$(c_{\delta} - c_{\beta}) \frac{dy_{\beta\delta}}{dt} = - \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}}; \quad (1 - c_{\delta}) \frac{dy_{\delta\zeta}}{dt} = + \frac{D_{\delta} \Delta c_{\delta}}{y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}},$$

где  $\Delta c_{\beta}$  — концентрационный интервал гомогенности  $\beta$ -фазы;  $\Delta c_{\delta}$  — концентрационный интервал гомогенности  $\delta$ -фазы.

После несложных математических преобразований два верхних уравнения дают скорость утолщения  $\beta$ -фазы:

$$\frac{d\Delta y_{\beta}(t, x)}{dt} = \frac{1}{c_{\beta}(1 - c_{\beta})} \frac{D_{\beta}^W}{\Delta y_{\beta}(t, x)}, \quad (3, a)$$

а два нижних уравнения дают скорость утолщения  $\delta$ -фазы:

$$\frac{d\Delta y_{\delta}(t, x)}{dt} = \frac{1 - c_{\beta}}{(c_{\delta} - c_{\beta})(1 - c_{\delta})} \frac{D_{\delta}^W}{\Delta y_{\delta}(t, x)}, \quad (3, б)$$

где

$$\Delta y_{\beta}(t, x) = y_{\beta\zeta} - y_{\alpha\beta},$$

$$\Delta y_{\delta}(t, x) = y_{\delta\zeta} - y_{\beta\delta}.$$

При решении уравнений (3) исходили из того, что для фазовых превращений первого рода рост любой фазы начинается не с нуля, а с некоторого минимального критического размера (в условиях твердофазных реакций критический размер определяется в нанометрах), поэтому для исключения деления на нуль в формулах (3) начальному значению толщины прослойки новой фазы присваивалось значение 1 нм.

Диффузионная проницаемость  $\delta$ -фазы  $D_{\delta}^W = D_{\delta} \Delta c_{\delta}$  определяется произведением среднего коэффициента взаимной диффузии в фазе и ширины интервала гомогенности фазы. Формально это может привести к противоречию, если промежуточная фаза имеет очень резкую зависимость потенциала Гиббса от концентрации. В этом случае ее вторая производная в точке стехиометрии стремится к бесконечности, а значит, стремится к бесконечности и коэффициент взаимной диффузии, который, согласно Даркену, содержит термодинамический множитель, пропорциональный этой второй производной. Для такой фазы область гомогенности превращается в нуль (стягивается в точку стехиометрии). В итоге произведение бесконечности на нуль приводит к неопределенности. Если произведение  $D_{\delta} \Delta c_{\delta}$  представить интегралом по области гомогенности от коэффициента взаимной диффузии, то ис-



пользуя теорему о среднем, можно выразить интеграл от второй производной через разность первых производных, которая по правилу общих касательных оказывается пропорциональной стимулу образования фазы. Можно представить диффузионную проницаемость как произведение комбинации парциальных коэффициентов диффузии  $D_{\delta}^*$  и термодинамического стимула преобразования  $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T)$ , деленного на  $k_B T$  [20]. Учитывая, что диффузия меченых атомов подчиняется закону Аррениуса, энергия активации которой определяется самыми подвижными атомами, получаем следующую температурную зависимость диффузионной проницаемости фазы:

$$D_{\delta}^W(T(t,x)) = D_{0\delta}^* \exp\left(-\frac{Q_{\delta}}{k_B T(t,x)}\right) \frac{-\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}(T(t,x))}{k_B T(t,x)}, \quad (4)$$

где  $D_{0\delta}^*$ ,  $Q_{\delta}$  — соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации;  $k_B$  — постоянная Больцмана.

После перехода к переменной  $\tilde{x} = x - vt$  фронт разбивается на области:

$$\begin{aligned} \tilde{x} < 0 & \text{ за фронтом,} \\ \tilde{x} = 0 & \text{ при } \Delta y_{\delta}(t,0) = 2l, \\ 0 < \tilde{x} < x_{\beta} & \text{ — рост фазы } \delta, \\ \tilde{x} = x_{\beta} & \text{ при } \Delta y_{\beta}(t,x_{\beta}) = y_{\beta}^{\max}, \\ x_{\beta} < \tilde{x} & \text{ — рост фазы } \beta, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $x_{\beta}$  соответствует точке профиля, когда исчерпывается чистый компонент А (исчезновение фазы  $\alpha$  и прекращение роста фазы  $\beta$ ).

Уравнения (3) с учетом образовавшейся еще до прохождения фронта СВС прослойки  $\Delta y_0$  и коэффициентом диффузии при исходной (до реакции) температуре  $D_0^W$  будут иметь следующие решения:

$$\Delta y_{\beta}^3(\tilde{x}) = y_0^2 + \frac{2}{c_{\beta}(1-c_{\beta})} \frac{1}{v} \int_{x_{\beta}}^{+\infty} (D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi, \quad x_{\beta} < \tilde{x}, \quad (6, a)$$

$$\Delta y_{\delta}^3(\tilde{x}) = \frac{2(1-c_{\beta})}{(c_{\delta}-c_{\beta})(1-c_{\delta})} \frac{1}{v} \int_{\tilde{x}}^{x_{\beta}} D_{\delta}^W(T(\xi)) d\xi, \quad 0 < \tilde{x} < x_{\beta}, \quad (6, б)$$

(что можно проверить прямой подстановкой в уравнения (3) с учетом замены интервала времени на отношение пространственного интервала к скорости волны).

Уравнение для роста каждой из фаз содержит скорость фронта горения. Соответственно эту скорость можно определить двумя уравнениями:

$$v = \frac{1}{(y_{\beta}^{\max})^2 - y_0^2} \frac{2}{c_{\beta}(1-c_{\beta})} \int_{x_{\beta}}^{+\infty} (D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi, \quad (7, a)$$

$$v = \frac{1}{4l^2} \frac{2(1-c_{\beta})}{(c_{\delta}-c_{\beta})} \int_0^{x_{\beta}} D_{\delta}^W(T(\xi)) d\xi. \quad (7, б)$$

Поскольку рассматривается стационарный процесс, хоть и двухстадийный, но с единой скоростью распространения реакции (просто фронт состоит из двух частей), то уравнения (7, а) и (7, б) должны быть совместны. Приравнивая правые части (7, а) и (7, б), с помощью итерационной процедуры можно найти  $x_{\beta}$ .

Далее, используя одно из выражений (7) для скорости, найдем профиль ширины фаз как функции от времени и координаты:

$$\Delta y_{\beta}(\tilde{x}) = \left( \Delta y_0^2 + \frac{\int_{x_{\beta}}^{+\infty} (D_{\beta}^W(T(\xi)) - D_0^W) d\xi}{(y_{\beta}^{\max})^2 - \Delta y_0^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad x_{\beta} < \tilde{x}, \quad (8, a)$$

$$\Delta y_{\delta}(\tilde{x}) = \left( 4l^2 - \frac{\int_{x_{\beta}}^{\tilde{x}} D_{\beta}^W(T(\xi)) d\xi}{\int_0^{x_{\beta}} D_{\beta}^W(T(\xi)) d\xi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad 0 < \tilde{x} < x_{\beta}. \quad (8, б)$$

Для решения уравнения теплопроводности определим тепловыделение в результате экзотермических реакций образования фаз для каждой из областей фронта. Для этого рассмотрим тонкое сечение  $dx$ , перпендикулярное к направлению распространения фронта. За время  $dt$  пройдет образование фазы в прослойке  $d\Delta y(x)$ , содержащей  $d\Delta y(x)dxW/\Omega$  атомов. Выделившееся тепло  $-\Delta g d\Delta y(x)dxW/\Omega/dt$  пойдет на нагрев прослойки по всей толщине  $2l$ . Таким образом, скорость изменения температуры в сечении  $dx$  составит для  $\beta$ -фазы

$$q_{\beta(\alpha,\zeta)}(x) = \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)} d\Delta y_{\beta}(x)}{2lc_p\rho\Omega dt}, \quad x_{\beta} < \tilde{x}, \quad (9, a)$$

для  $\delta$ -фазы

$$q_{\delta(\beta,\zeta)}(x) = \frac{-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)} d\Delta y_{\delta}(x)}{2lc_p\rho\Omega dt}, \quad 0 < \tilde{x} < x_{\beta}. \quad (9, б)$$

Отметим, что удельная теплоемкость  $c_p$ , плотность  $\rho$  и атомный объем  $W$  в выражениях (9, а) и (9, б) должны быть различны для разных фаз, но для уменьшения количества расчетных параметров воспользуемся приближением Дюлонга-Пти:  $c_p\rho\Omega = 3k_B$ .

Уравнение теплопроводности для отдельных областей, определяемых выражением (5), решалось стандартными численными методами с учетом условия непрерывного сшивания в точке  $x_{\beta}$ , а также обрезанием бесконечности в верхнем пределе интегралов с запасом не менее 25 % ширины фронта, определенной при выходе температуры на значение

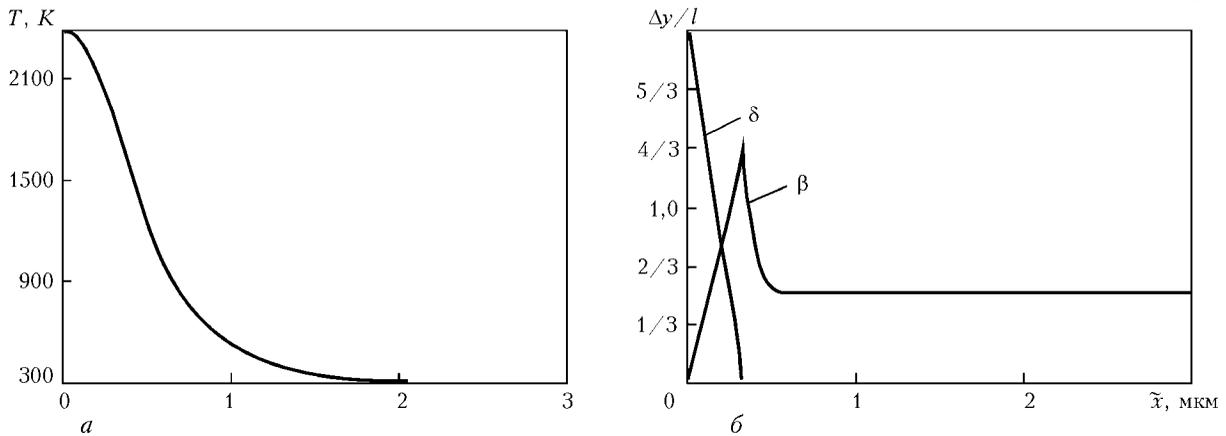


Рис. 4. Профиль температурного фронта  $T(a)$  и соответствующего ему профиля толщины реакционной зоны  $\Delta y$  (фазовый профиль) при последовательном росте  $\beta$  и  $\delta$  фаз (б);  $\Delta y_0 = 1,6 \text{ нм}$ ,  $l = 3,125 \text{ нм}$

$T_0 + 1\text{K}$  ( $T_0$  — исходная температура фольги). В результате имеем профиль температуры во фронте реакции при последовательном росте двух промежуточных фаз:

$$T(\tilde{x}) = \begin{cases} T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{\tilde{x}} q_{\delta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) d\xi, & \tilde{x} \leq 0 \\ T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{\tilde{x}} q_{\delta(\beta, \xi)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{a_\delta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{\tilde{x}}^{x_\beta} q_{\delta(\beta, \xi)}(T(\xi)) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{x_\beta}^{\tilde{x}} q_{\beta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) d\xi, & 0 < \tilde{x} < x_\beta \\ T_0 + \frac{1}{v} \int_0^{x_\beta} q_{\delta(\beta, \xi)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{a_\delta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{x_\beta}^{\tilde{x}} q_{\beta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) \exp\left(\frac{v}{a_\beta^2}(\xi - \tilde{x})\right) d\xi + \\ + \frac{1}{v} \int_{\tilde{x}}^{\infty} q_{\beta(\alpha, \xi)}(T(\xi)) d\xi, & x_\beta < \tilde{x} \end{cases} \quad (10)$$

Для оценки целесообразности учета последовательного роста фаз в процессе СВС сравним характеристики фронта горения (скорость распространения и максимальную температуру во фронте) при образовании одной и двух последовательных фаз. Для этого используем термодинамические стимулы для системы Ni/Al (рис. 1): при непосредственном образовании одной промежуточной фазы  $\delta$  из фаз  $\alpha$  и  $\zeta$  —  $\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)} = -9,765 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом; при последовательном формировании сначала  $\beta$ -фазы ( $c_\beta^{\text{Ni}} = 0,25$ ) из фазы  $\alpha$  и  $\zeta$ , а затем  $\delta$ -фазы ( $c_\delta^{\text{Ni}} = 0,5$ ) из  $\beta$  и оставшейся  $\zeta$ -фазы —  $\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)} = -4,743 \cdot 10^{-20}$  и  $\Delta g_{\delta(\beta, \zeta)} = -6,603 \cdot 10^{-20}$  Дж/атом. Диффузионные параметры следующие:  $D_{0\beta}^* = D_{0\delta}^* = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q_\delta = 2,7 \cdot 10^{-19}$  и  $Q_\beta = 2,025 \cdot 10^{-19}$  Дж.

Для анализа результатов используем введенный в работе [6] «коэффициент эффективности прослойки»  $f = (2l - \Delta y_0) / (2l)$ , определяющий долю

прослойки, которая не прореагировала в процессе изготовления мультислойной фольги и в которой возможно фазообразование в процессе СВС. Параметр  $f$  показывает эффективность протекания реакции СВС — при  $f \cong 1$  температура фронта достигает максимального значения  $T_f = T_{\text{max}}$ . Теоретически введенный параметр может принимать значения от нуля (фазообразование прошло по всей толщине прослойки) до единицы (многослойная пленка состоит из чистых компонентов без промежуточных фаз). В компьютерных расчетах его значение находится в интервале  $0,5 \leq f < 1$ .

Как и в работе [6], величина  $l$  (четверть периода мультислоя) варьировалась от  $\Delta y_0$  (при этом  $f = 0,5$ , т. е. до начала СВС уже прореагировала половина прослойки) до 200 нм (максимальные значения при напылении), а толщина прослойки  $\Delta y_0$ , которая прореагировала до прохождения фронта горения, изменялась от 0,1 нм ( $f \cong 1$ , меньше межплоскостного расстояния, т. е. паразитный слой отсутствует) до 100 нм ( $f = 0,5$ , половина максимальной толщины прослойки при напылении). Толщина  $\Delta y_0$  принимала значения 0,1; 0,4; 1,6; 6,4; 25,6 нм.

В ходе итерационной процедуры отмечено качественное изменение температурного профиля  $T(\tilde{x})$  и профиля растущих фаз  $\Delta y(\tilde{x})$  — в точке сшивания фаз  $x_\beta$  заметный при первых итерациях перегиб постепенно сглаживался в результате перераспределения тепла между низко- и высокотемпературными фазами. После выхода скорости на асимптотическое значение и достижения необходимой точности ( $1 \cdot 10^{-5}$  м/с) итерационная схема останавливалась. При этом контролировался температурный профиль — шаг интегрирования в выражении (10) подбирался таким образом, чтобы конечный температурный фронт реакции максимально использовал все точки сетки интегрирования, но успевал на правой границе выйти на  $T_0$  с заданной точностью.

На рис. 4 изображены характерные профили температуры и ширины образуемых фаз. Причем, чем эффективнее фольга, тем меньше расхождение ширины обоих профилей, чем эффективнее разогрев, тем быстрее начинает расти фаза и меньшее количество теплоты успевает опередить фазовый фронт. В пользу этого объяснения приведем тот

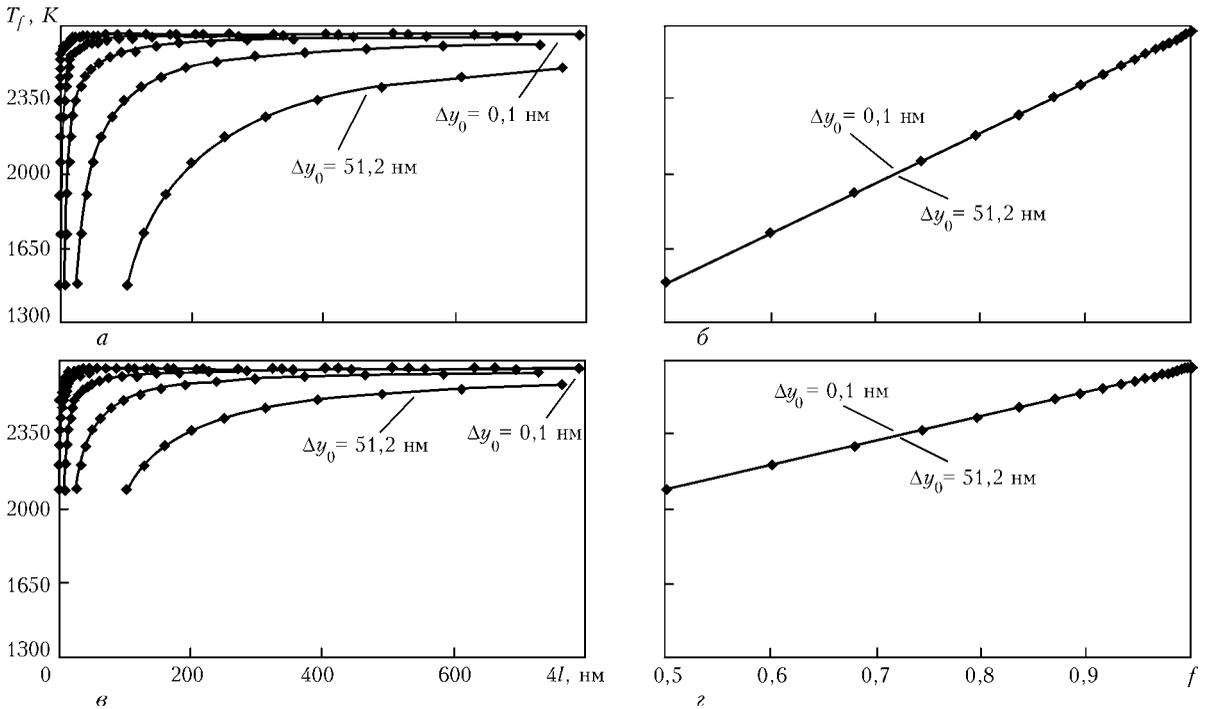


Рис. 5. Зависимости максимальной температуры во фронте  $T_f$  от периода мультислоя  $4l$  (а, в) и коэффициента эффективности прослойки  $f$  (б, г) при различных значениях ширины начальной фазы  $\Delta y_0$  в результате одно- (а, б) и двухстадийной (в, г) реакций

факт, что для низкотемпературной одностадийной реакции (для начала реакции необходимо незначительное поднятие температуры) отличие ширины температурного и фазового профилей (рис. 4) составляет менее 10 %, тогда как для высокотемпературной фазы до 25 % (при  $f \rightarrow 1$ ). Отметим, что в нашем случае ширина фазового профиля не может превышать ширину температурного профиля, поскольку образование обеих фаз является экзотермическим.

После выполнения итерационной процедуры в указанных диапазонах значений начальной прослойки  $\Delta y_0$  и периода мультислоя  $4l$  получены зависимости максимальной температуры во фронте  $T_f$  по формуле (10) при  $\tilde{x} = 0$  (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что при стремлении коэффициента эффективности к единице температура выходит на одно и то же асимптотическое значение  $T_{\max}$ , определяемое термодинамическим стимулом (напомним, что термодинамические стимулы для двухстадийной реакции подобраны таким образом, чтобы получить тот же тепловой выход, что и в одностадийной реакции с образованием  $\delta$ -фазы). Но чем ниже эффективность фольги, тем существеннее отличие максимальной температуры от температуры при одностадийной реакции во фронте реакции. Физическая причина этого очевидна — если исходная прослойка до поджога является фазой  $\beta$ , то у нее есть еще запас реактивности (и тепловыделения) при превращении в фазу  $\delta$ . У прослойки  $\delta$ -фазы такого запаса реактивности нет. Поэтому при нулевой исходной прослойке двухстадийная реакция дает ту же финальную температуру, что и одностадийная, а в остальных случаях двухстадийная реакция с исходной прослойкой фазы  $\beta$  дает более высокую финальную температуру, чем од-

ностадийная реакция с такой же исходной прослойкой фазы  $\delta$ .

Коэффициенты линейной аппроксимации температуры фронта от коэффициента эффективности  $T_f(f)$  (рис. 6) показывают, что характеристики двухстадийной реакции определяются характеристиками одностадийных реакций. Выполним простые теоретические оценки. Температура фронта одностадийной реакции с образованием  $\beta$ -фазы толщиной  $4l/3$  следующая:

$$T_f^\beta(f) = T_0 + \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha, \zeta)}}{3k_B} \left( f - \frac{1}{3} \right); \quad (11)$$

Температура фронта одностадийной реакции с образованием  $\delta$ -фазы толщиной  $2l$  —

$$T_f^\delta(f) = T_0 + \frac{-\Delta g_{\delta(\alpha, \zeta)}}{3k_B} f. \quad (12)$$

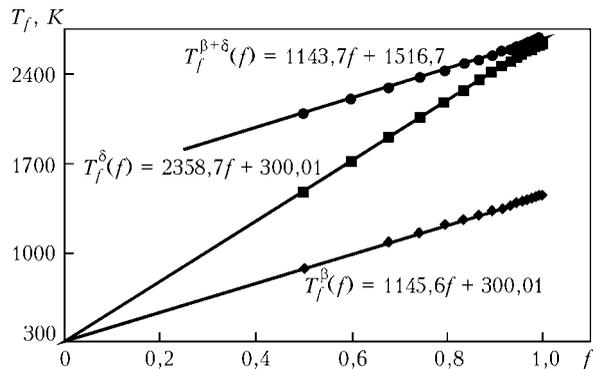


Рис. 6. Линейная аппроксимация температурных зависимостей одностадийного образования  $\beta$ -фазы  $T_f^\beta(f)$  (◆),  $\delta$ -фазы  $T_f^\delta(f)$  (■) и последовательного образования  $\beta$  и  $\delta$  фаз  $T_f^{\beta+\delta}(f)$  (●)

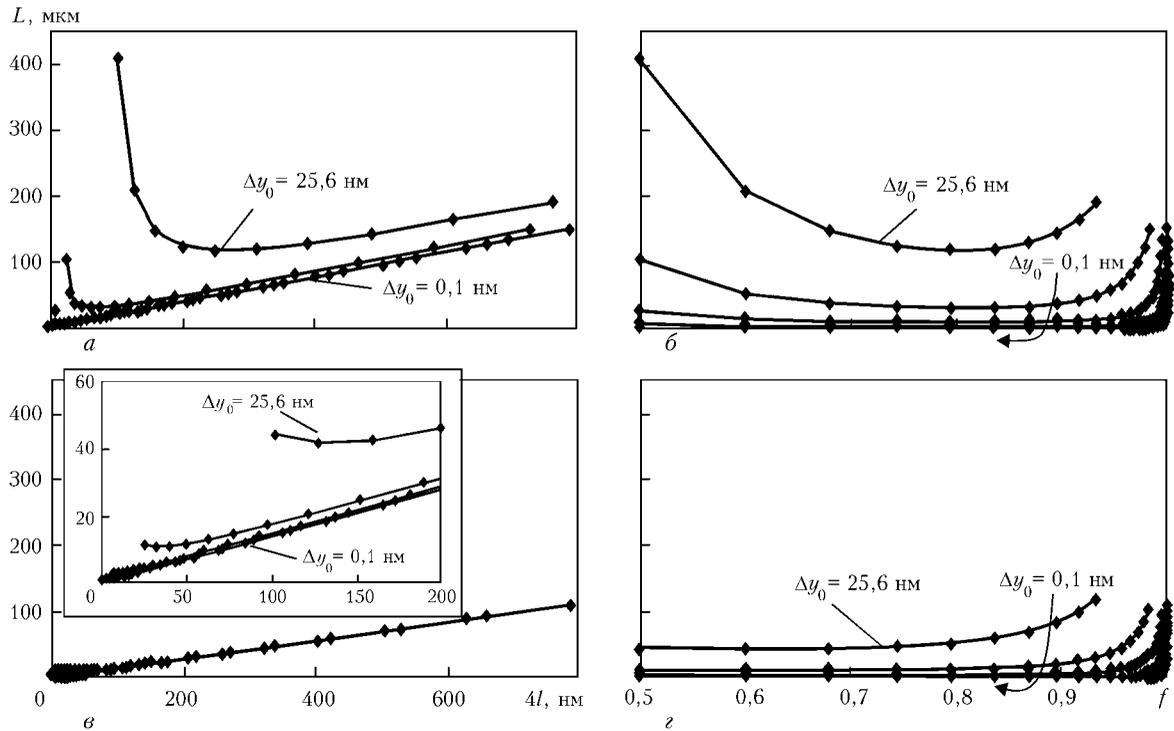


Рис. 7. Зависимости ширины фронта  $L$  от периода мультислоя  $4l$  (а, в) и коэффициента эффективности прослойки  $f$  (б, г) при различных значениях ширины начальной фазы  $\Delta y_0$  в результате одно- (а, б) и двухстадийной (в, г) реакций

Температуру фронта двухстадийной реакции можно рассматривать как поэтапное повышение температуры до  $T_f^\beta$  при росте  $\beta$ -фазы согласно выражению (10), а затем от новой «начальной» температуры  $T_f^\beta$  с учетом стимула образования  $\delta$ -фазы из фазы  $\beta$  и чистого компонента В, которые находятся в стехиометрическом соотношении ( $f = 1$ ):

$$T_f^{\beta+\delta}(f) = T_f^\beta + \frac{-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} \quad (13)$$

$$= T_0 + \left( \frac{1}{3} \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} + \frac{-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}}{3k_B} \right) + \frac{-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)}}{3k_B} f;$$

$$T_f^{\beta+\delta}(f) = 1513 + 1146 f.$$

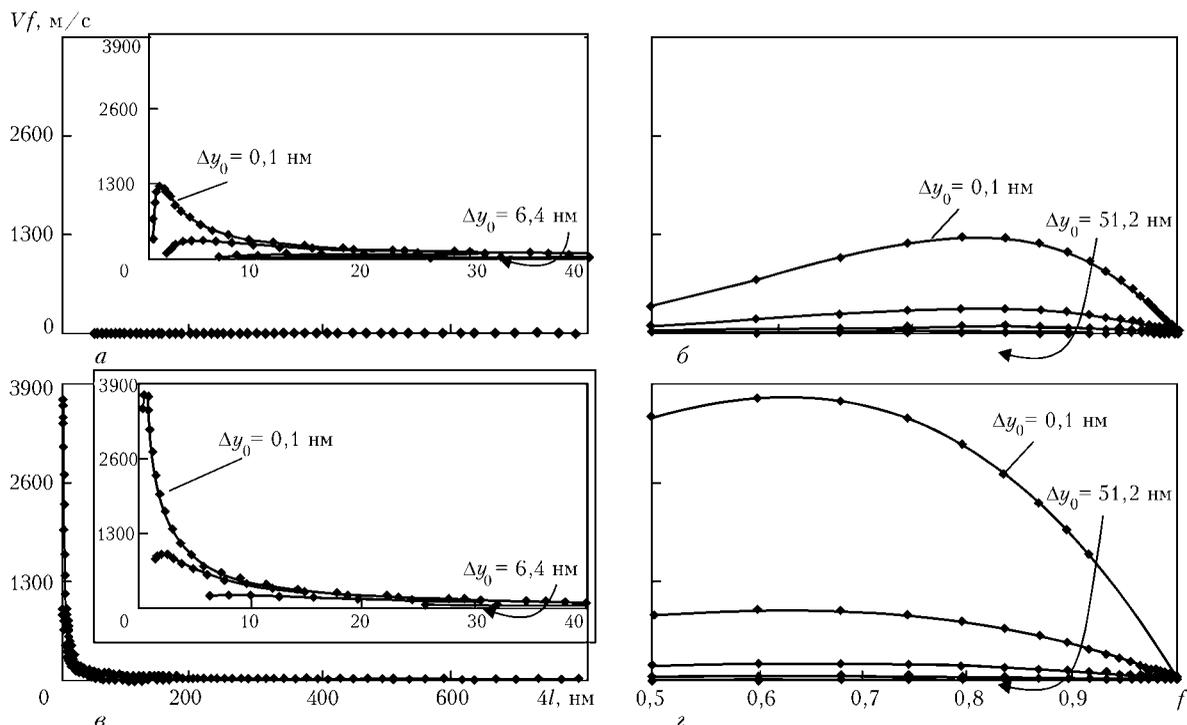


Рис. 8. Зависимости скорости фронта  $v$  от периода мультислоя  $4l$  (а, в) и коэффициента эффективности прослойки (б, г) при различных значениях ширины начальной фазы в результате одно- (а, б) и двухстадийной (в, г) реакций



Таким образом, зависимость температуры фронта двухстадийной реакции от коэффициента эффективности определяется первой стадией с градиентом, равным термодинамическому стимулу образования первой фазы. Рост второй фазы ведет к абсолютному повышению температуры в соответствии с термодинамическим стимулом роста второй фазы с поправкой на то, что первая фаза занимает лишь 2/3 периода мультислая. По этой причине и экстраполяцию  $T_f^{\beta+\delta}(f)$  в случае двухстадийного фазообразования можно выполнять только при  $f > 1/3$  (рис. 6), поскольку в модели используется предположение, что паразитная прослойка  $\Delta y_0$  имеет состав  $\beta$ -фазы и соответственно не может превышать  $4l/3$ .

Вторым параметром, характеризующим протекание реакции, является ширина температурного фронта  $L$ . При условии обрезания правого хвоста профиля  $L$ , рассчитанного по формуле (10), были получены немонотонные зависимости ширины температурного фронта от периода мультислая (рис. 7).

На рис. 8 представлены зависимости скорости распространения фронта реакции. Независимо от количества стадий реакции горения для фольг с одинаковым коэффициентом эффективности  $f$  проявляется автомодельный характер зависимости скорости от толщины начальной прослойки  $\Delta y_0$ :  $v(f)\Delta y_0(f) = \text{const}$ .

Немонотонный характер зависимостей для двухстадийного процесса сохраняется, но максимум при двухстадийном процессе достигается при меньшей эффективности фольги —  $f = 0,63$ , по сравнению с одностадийной реакцией ( $f = 0,825$ ). Поэтому для корректного сравнения скорости в одно- и двухстадийном процессах был использован параметр  $\varphi = l(v)/l(v_{\max})$ , определяемый отношением периода мультислая, которому соответствует скорость  $v$ , к периоду мультислая, при котором достигается максимальная скорость  $v_{\max}$ . Отношение скоростей  $v^\delta(\varphi)/v^{\beta+\delta}(\varphi)$  одностадийного роста  $\delta$ -фазы к двухстадийному росту  $\beta+\delta$  при фиксированном  $\varphi$  и сохранении автомодельности при постоянном коэффициенте эффективности равно 0,339 для максимумов скоростей ( $\varphi = 1$ ) и выходит на асимптотическое значение 0,352 при больших  $\varphi$  (больших  $f$ ), а отношение  $v^\beta(\varphi)/v^{\beta+\delta}$  скоростей одностадийного роста  $\beta$ -фазы к двухстадийному  $\beta+\delta$  при фиксированном  $\varphi$  равно 0,082 для максимумов скоростей ( $\varphi = 1$ ) и выходит на асимптотическое значение 0,073 при больших  $\varphi$  (рис. 9).

Если сравнить скорость распространения фронта двухстадийной реакции со скоростью фронта одностадийной с такой же стехиометрией, то можно сделать вывод о том, что переход от одностадийной реакции к двухстадийной способствует почти втроекратному возрастанию скорости.

Чтобы проверить, насколько универсальным является полученное соотношение скоростей при одно- и двухстадийной реакциях СВС, мы выполнили расчеты еще для восьми наборов параметров, из-

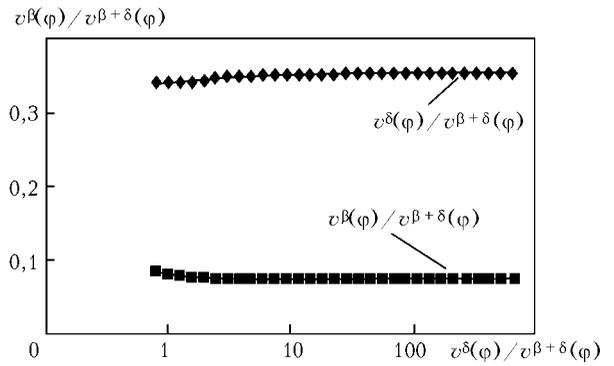


Рис. 9. Отношение скоростей одностадийных режимов (с полным использованием реагентов) к скорости двухстадийного режима СВС с последовательным образованием каждой из фаз (соотношение определено при одинаковом отношении  $\varphi = l(v)/l(v_{\max})$  периода мультислая, которому соответствует скорость  $v$ , к периоду мультислая, при котором достигается максимальная скорость  $v_{\max}$

меня для  $\delta$ -фазы энергию активации диффузии  $Q_\delta$  и термодинамический стимул образования  $\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}$  на  $\pm 10\%$ . При этом соотношение  $v^\beta(\varphi)/v^{\beta+\delta}(\varphi)$  составляло 0,316...0,403 (низкие значения отмечены при большем  $Q_\delta$  и меньшем  $\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)}$ ).

Очевидно, что сложная температурная зависимость диффузионных параметров при неизотермическом процессе СВС не позволяет предложить простое аналитическое объяснение полученного соотношения. Однако в изотермических условиях при использованных параметрах модели действительно двухстадийная реакция проходит приблизительно в три раза быстрее, чем одностадийная:

$$\frac{\tau_\beta^{\beta+\delta} + \tau_\delta^{\beta+\delta}}{\tau_\delta} = \frac{2D_\delta^W}{3D_\beta^W} + \frac{1D_\delta^W}{3D_\delta^W} \approx \frac{1}{3}, \quad \frac{D_\delta^W}{D_\beta^W} \ll 1. \quad (14)$$

Вывод формулы (14) основан на общепринятых уравнениях диффузионно-контролируемого роста одной фазы и одновременного роста двух фаз в диффузионной зоне при условии постоянства температуры и коэффициентов диффузии [15, 8].

Мы попытались, как и для одностадийной реакции в работе [6], разработать полуаналитическую модель скорости двухстадийной реакции. Применяя те же приближения, что и в статье [6], мы получили следующую формулу для зависимости скорости фронта от термодинамических стимулов реакций, энергий активации диффузии в фазах, от периода мультислая и от толщины начальной фазовой прослойки, образованной до поджига СВС:

$$v = \sqrt{a^2 / \sqrt{F_1 + F_2}}, \quad (15)$$

$$\text{где } F_1 = \exp\left(\frac{Q_\beta}{k_B T_\beta}\right) \frac{Q_\beta(T_\beta - T_0) c_\beta (1 - c_\beta) (16g l^2 - \Delta y_0^2)}{T_0 \cdot 2D_{0\beta}(-\Delta g_{\beta(\alpha,\zeta)})},$$

$$F_2 = \exp\left(\frac{Q_\delta}{k_B T_f}\right) \frac{Q_\delta(T_f - T_\beta) (c_\delta - c_\beta) (1 - c_\delta) 4l^2}{T_\beta \cdot (1 - c_\beta) 2D_{0\delta}(-\Delta g_{\delta(\beta,\zeta)})}.$$

Для использования полученной формулы необходимо иметь оценку максимальной (финальной)



температуры  $T_f$  и промежуточной температуры  $T_\beta$  в точке переключения режимов  $x_\beta$  (когда чистое вещество А исчезает и первая фаза прекращает рост, уступая место второй). В простейшем приближении можно использовать формулы (11) и (13) соответственно для  $T_\beta$  и  $T_f$ .

Оценка выражения (13) для  $T_f$  идеально совпадает с результатами самосогласованной итерационной численной схемы, но оценка формулы (11) для  $T_\beta$  дает заниженные (в 2-3 раза) значения, что в свою очередь искажает значения скорости фронта. Причиной такого расхождения является, скорее всего, пренебрежение в соотношении (12) теплопередачей между полосами роста первой и второй фазы.

## Выводы

1. Использован феноменологический подход для описания стационарного режима двухстадийного процесса СВС, контролируемого реакционной диффузией.

2. Анализ предложенных моделей подтверждает, что количество фаз и их последовательность влияют на режим протекания высокотемпературного синтеза в многослойных структурах.

3. В результате описания двухстадийного экзотермического фазообразования при выбранных в работе параметрах можно сделать следующие конкретные выводы: зависимость температуры фронта двухстадийной реакции от коэффициента эффективности  $T_f(f)$  определяется первой стадией с наклоном, равным термодинамическому стимулу образования первой фазы; рост второй фазы ведет к абсолютному повышению температуры в соответствии с термодинамическим стимулом роста второй фазы и поправкой на то, что первая фаза занимает лишь часть периода мультислая; переход от одностадийной реакции, которая соответствует высокотемпературной фазе двухстадийной процесса, к двухстадийной реакции ведет к почти троекратному возрастанию скорости.

4. По индукции можно описать последовательное образование нескольких фаз: появление каждой новой фазы будет приводить к новой переменной, которая установит положение во фронте новой фазы и дополнительной области в системе (5). При этом главной проблемой остается определение порядка возникновения фаз, который к тому же может отличаться от зафиксированного при изотермическом отжиге.

*Работа поддержана Министерством образования и науки Украины, Государственным фондом фундаментальных исследований Украины, а также целевой комплексной программой фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій».*

1. *Ustinov A. I., Falchenko Yu. V., Ishchenko A. Ya.* Diffusion welding of gamma-TiAl alloys through nano-layered foil of Ti/Al system // *Intermetallics*. — 2008. — Vol. 16. — P. 1043–1045.
2. *Rogachev A. S.* Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms // *Russian Chemical Reviews*. — 2008. — Vol. 77. — P. 21–37.
3. *Characterization of self-propagating formation reactions in Ni/Zr multilayered foils using reaction heats, velocities, and temperature-time profiles* // S. C. Barron, R. Knepper, N. Walker, T. P. Weihs // *J. of applied physics*. — 2011. — Vol. 109. — P. 013519.
4. *On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms* // J.-C. Gachon, A. S. Rogachev, H. E. Grigoryan et al. // *Acta Mater.* — 2005. — Vol. 53. — P. 1225–1231.
5. *Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils* // C. Trenkle Jonathan, J. Koerner Lucas, W. Tate Mark et al. // *Applied physics letters*. — 2008. — Vol. 93. — P. 081903.
6. *Запорожець Т. В., Гусак А. М., Устинов А. И.* Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах (феноменологическая модель). 1. Одностадийная реакция // *Современ. электротехнология*. — 2010. — Т. 1. — С. 40–46.
7. *Tu K. N., Mayer J. W.* Silicide Formation // *Thin Films — Inter-diffusion and Reactions* (Chapter 10). — New York: John Wiley&Sons, 1978. — P. 359.
8. *Diffusion-controlled Solid State Reactions in alloys, Thin-Films, and Nanosystems* // A. M. Gusak, S. V. Kornienko, Y. A. Lyashenko et al. — Berlin: WILEY-VCH, 2010. — 476 p.
9. *Janssen M. P., Riek G. D.* Reaction Diffusion and Kirkendall-Effect in the Nickel-Aluminum System // *Trans. Met. Soc. AIME*. — 1967. — Vol. 239. — P. 1372–1385.
10. *Лариков Л. Н., Гейченко В. В., Фальченко В. М.* Диффузия в упорядоченных сплавах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 214 с.
11. *Colgan E. G.* A review of thin-film aluminide formation // *Mater. Sci. Rep.* — 1990. — 5, № 1. — P. 1–44.
12. *Ma E., Nicolet M. A., Nathan M.* NiAl<sub>3</sub> formation in Al/Ni thin-film bilayers with and without contamination // *J. Appl. Phys.* — 1989. — Vol. 65. — P. 2703–2712.
13. *Michaelsen C., Barmak K., Weihs T. P.* Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1997. — 30, № 23. — P. 3167–3186.
14. *Ковалев О. Б., Геронов В. А.* Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2004. — 40, № 2. — С. 52–60.
15. *Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. — М.: Наука, 1981. — 360 с.
16. *D'Heurle F. M.* Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides // *J. Mater. Res.* — 1988. — 3, № 1. — P. 167–195.
17. *Запорожець Т. В., Полосухіна С. А.* Комп'ютерна модель для мезоскопічного опису фазоутворення у багаточастикових наноплівках // *Вісник Черкас. ун-ту*. — 2009. — Т. 171. — С. 28–39.
18. *Gusak A. M., Yarmolenko M. V.* A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples // *J. of Applied Physics*. — 1993. — 73, № 10. — P. 4881–4884.
19. *Nucleation and Growth in Nanosystems: Some New Concepts* // A. M. Gusak, A. O. Bogatyrev, A. O. Kovalchuk et al. // *Uspekhi Fiziki Metallov*. — 2004. — Vol. 5. — P. 433–502.
20. *Gusak A. M., Tu K. N.* Interaction between the Kirkendall effect and the inverse Kirkendall effect in nanoscale particles // *Acta Mat.* — 2009. — 57, № 11. — P. 3367–3373.

Черкас. нац. ун-т им. Б. Хмельницького

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 21.06.2012