# ВПЛИВ ПЛАКОВАНОГО ПРОШАРКУ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦІЇ САМОПОШИРЮВАНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ В РЕАКЦІЙНІЙ БАГАТОШАРОВІЙ ФОЛЬЗІ

Т. М. Закусило<sup>1, а</sup>, М. В. Кулініч<sup>2</sup>, Г. Є. Монастирський<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Фізико-технічний інститут

<sup>2</sup>Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України

### Анотація

Запропонована модель реакції самопоширюваного високотемпературного синтезу (CBC) у реакційній багатошаровій фользі, плакованій з обох сторін прошарком інертного матеріалу, за відсутності контакту з теплопровідними пластинами. Показано, що температура та швидкість руху фронту реакції CBC у випадку плакування фольги інертним матеріалом визначаються не тільки реакційними характеристиками фольги, але й товщиною плакованого матеріалу та його термодинамічними параметрами.

Ключові слова: самопоширюваний високотемпературний синтез, реакційна дифузія, багатошарові фольги

### Вступ

Реакційні багатошарові фольги (РБФ), які складаються з шарів на основі інтерметалідоутворюючих елементів A і B (рис. 1), є новим класом наноструктурних матеріалів, які розглядають як локальні джерела тепла для забезпечення процесів зварювання чи паяння [1, 2, 3]. За умови локального нагріву РБФ у ній активізується дифузійне перемішування, в результаті чого шари А і В вступають в хімічну реакцію синтезу з утворенням інтерметалідної сполуки, що супроводжується інтенсивним виділенням тепла. Це стимулює атомне перемішування в сусідніх ділянках фольги, в результаті чого виникає реакція самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), яка поширюється вздовж усієї фольги. Швидкість поширення фронту реакції СВС може досягати 30 м/с, з максимальною температурою в діапазоні від 1000 до 3000 °C [1], а інтенсивність тепловиділення піднімається до 2 к $BT/cm^2$  [4].

У випадку застосування РБФ як локального джерела тепла, наприклад, для паяння, необхідно забезпечити не лише високий рівень інтенсивності теплоутворення в процесі реакції СВС, достатньої для плавлення припою, але й можливості для кращого змочування та адгезії між реакційним матеріалом та припоєм. Цього можна досягти шляхом осадження на поверхню РБФ прошарку матеріалу, який змочується припоєм, як схематично показано на рис. 2.

Плакування РБФ має важливе значення для реакційного паяння термочутливих компонентів або матеріалів з різними коефіцієнтами теплового розширення [5]. З іншого боку, передбачається, що плакований прошарок буде зменшувати температуру та



Рис. 1. Схематичне зображення процесу проходження реакції СВС у багатошаровій реакційній системі

швидкість поширення фронту реакції СВС за рахунок теплових втрат на нагрів, можливе плавлення та, в окремих випадках, випаровування плакованого матеріалу. Тому важливо з'ясувати вплив плакованого прошарку на поширення реакції СВС у РБФ. Це дозволить визначити оптимальні параметри структури для отримання необхідних реакційних характеристик РБФ.

Для прогнозування температури та швидкості поширення фронту реакції СВС було створено низку моделей. В одній з найперших аналітичних моделей Р. Армстронга на основі припущення, що швидкість генерації тепла пропорційна швидкості зміни концентрації, було розв'язано рівняння атомної дифузії та теплопровідності та встановлено залежність швидкості поширення фронту реакції СВС від максимальної температури фронту [6].

У подальших моделях було враховано вплив попереднього змішування елементів РБФ [7, 8] і теплових втрат на контакті РБФ з теплопровідним матеріалом [4, 9] на швидкість поширення фронту реакції СВС. Зокрема, модель Р. Армстронга була розширена з урахуванням попереднього змішування елементів РБФ. Припустивши, що початковий концентраційний профіль елементів РБФ  $C_0(y)$  за

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>t.zakusylo@gmail.com



Рис. 2. Схематичне зображення багатошарової реакційної системи A/B товщиною  $d_{\rm f}$  з півперіодом мультишару 2l, плакованої з обох сторін прошарком інертного матеріалу C товщиною  $d_{\rm pl}$ .  $\Delta y_0$  – початкова товщина інтерметалідної фази, яка утворюється в процесі виготовлення РБФ.

попереднього змішування елементів описується рядом Фур'є періодичної непарної функції, А. Манн та ін. модифікували рівняння Р. Армстронга для швидкості поширення фронту реакції СВС [7]. Було показано, що попереднє змішування елементів РБФ зменшує швидкість поширення фронту реакції.

На відміну від моделі А. Манна та ін., у феноменологічному підході Т. Запорожець, А. Устінова та ін. зроблено припущення, що тепло виділяється не в усьому об'ємі РБФ, а лише на міжфазних границях [8]. Вважається, що після проходження фронту реакції СВС утворюється одна фаза, яка має вузький інтервал гомогенності з близькими значеннями концентрацій. Розглядаючи ріст проміжної  $\delta$ -фази, з рівнянь теплопровідності та атомної дифузії було отримано аналітичні вирази для температури та швидкості поширення фронту реакції СВС. Зокрема, максимальна температура фронту визначається як:

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta g_0}{C_f \rho_f \Omega_f} \cdot f , \qquad (1)$$

де  $f = 1 - \frac{\Delta y_0}{2l}$  – ефективність РБФ (об'ємна доля елементів, які не вступили в реакцію),  $\Delta y_0$  – початкова товщина інтерметалідної фази, яка утворюється в процесі виготовлення РБФ, 4l – період мультишару,  $T_0$  – початкова температура РБФ,  $C_f$ ,  $\rho_f$ ,  $\Omega_f$ , – питома теплоємність, густина та атомний об'єм реакційного матеріалу,  $\Delta g_0 = 7.36549 \cdot 10^{-20}$  Дж – термодинамічний стимул утворення  $\delta$ -фази на 1 атом (тобто вільна енергія утворення інтерметалідної фази з елементів А та В, враховуючи закон збереження речовини).

Хоча в сучасних моделях, які описують зміну температури та швидкості поширення фронту реакції СВС, враховано такі фактори, як попереднє змішування елементів РБФ та тепловідведення, у жодній з них не розглядається вплив плакованого прошарку на характеристики реакції СВС. Тому, метою даної роботи є моделювання поширення реакції СВС у плакованій РБФ у вільному стані (тобто, за відсутності контакту з теплопровідними пластинами). Опис поширення реакції СВС у плакованій РБФ здійснюється на основі феноменологічної моделі Т. Запорожець, А. Устінова та ін. [8].

# 1. Модель поширення реакції СВС у плакованій реакційній багатошаровій фользі

Для розрахунку параметрів реакції СВС у випадку плакованого шару припустили, що кількість теплоти, отриманої в результаті екзотермічної реакції, розподіляється між РБФ та інертним прошарком, у відповідності до їхньої товщини. Це можна врахувати шляхом «модифікації» термодинамічного стимулу  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази за умови, що швидкість передачі тепла від шарів реакційного матеріалу набагато більша за швидкість руху фронту реакції СВС. У відповідності з модифікацією термодинамічного стимулу формули для максимальної температури фронту (1) та швидкості руху фронту реакції СВС:

$$T_f^* = T_0 + \frac{\Delta g^*}{C_f \rho_f \Omega_f} \cdot f , \qquad (2)$$

$$V_f^* = \sqrt{\frac{2}{c(1-c)} \frac{aD\Delta g^*}{4l^2 - \Delta y_0^2} \frac{T_0(k_B T_f^* + Q)}{Q^2(T_f^* - T_0)}} \cdot \sqrt{\exp(-\frac{Q}{k_B T_f^*})} , \quad (3)$$

де c – середня концентрація нової фази, a – коефіцієнт температуропровідності фольги, D – передекспоненціальний множник,  $k_B$  – стала Больцмана, Q – енергія активації дифузії,  $\Delta g^*$  – термодинамічний стимул утворення  $\delta$ -фази на 1 атом плакованої фольги.

Таким чином, можна очікувати, що «модифікація» термодинамічного стимулу утворення  $\delta$ -фази у випадку плакування фольги прошарком інертного матеріалу може змінювати максимальну температуру фронту, а це, у свою чергу, буде впливає на швидкість руху фронту реакції СВС.

# 1.1. Термодинамічний стимул утворення $\delta$ -фази на 1 атом плакованої фольги

З урахуванням появи плакованого прошарку з обох сторін реакційної фольги, кількість теплоти, отриманої в результаті екзотермічної реакції, зменшується внаслідок втрат тепла на його нагрів, можливе плавлення та випаровування. Відповідно до цього модифікований термодинамічний стимул  $\Delta g^*$ утворення  $\delta$ -фази на 1 атом плакованої фольги визначається як різниця вільної енергії утворення інтерметалідної фази  $\Delta g_0$  та теплоти  $\Delta q$  витраченої на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку на 1 атом. При цьому має також враховуватися концентраційне співвідношення елементів реакційного та плакованого матеріалів у системі:

$$\Delta g^* = at.\%_f \cdot \Delta g_0 - at.\%_{pl} \cdot \Delta q , \qquad (4)$$

де  $at.\%_{\rm f}$  – атомний відсоток реакційного матеріалу,  $at.\%_{\rm pl}$  – атомний відсоток плакованого матеріалу.

Атомний відсоток елемента визначається як відношення кількості атомів даного елемента до усієї кількості атомів, яка міститься у композиційній структурі. Враховуючи, що кількість атомів реакційного та плакованого матеріалів в композиційній структурі є відношенням розмірних параметрів (об'єму) до атомного об'єму реакційного та плакованого матеріалів відповідно, вираз (4) для визначення термодинамічного стимулу  $\Delta g^*$  набуває вигляду:

$$\Delta g^* = \frac{d_f \Omega_{pl} \cdot \Delta g_0 - d_{pl} \Omega_f \cdot \Delta q}{d_f \Omega_{pl} + d_{pl} \Omega_f} , \qquad (5)$$

де  $d_{\rm f}$  і  $d_{\rm pl}$  – товщина реакційного та плакованого матеріалів,  $\Omega_{\rm f}$  і  $\Omega_{\rm pl}$  – атомний об'єм реакційного та плакованого матеріалів відповідно.

З рівняння (5) отримуємо, що коли товщина плакованого матеріалу прямує до нуля, то вираз для модифікованого термодинамічного стимулу  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом плакованої фольги перетворюється на термодинамічний стимул  $\Delta g_0$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом.

# 1.2. Втрата теплоти на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку

Теплота  $\Delta q$  витрачена на нагрів, можливе плавлення та, в окремих випадках, випаровування плакованого прошарку на 1 атом розраховується з умов теплового балансу. Так, теплота  $Q_{\rm pl}$ , яка необхідна для нагріву, плавлення та випаровування плакованого прошарку площею поверхні  $S_0$  і товщиною  $d_{\rm pl}$ в композиційній структурі:

$$Q_{pl} = C_{pl}\rho_{pl}d_{pl}S_0(T_{m_{pl}} - T_0) + \lambda_{pl}\rho_{pl}d_{pl}S_0 + C_{pl}\rho_{pl}d_{pl}S_0(T_{v_{pl}} - T_{m_{pl}}) + L_{pl}\rho_{pl}d_{pl}S_0 , \quad (6)$$

де  $T_0=300~{\rm K}$ – початкова температура фольги,  $C_{\rm pl}$ – питома теплоємність,  $\rho_{\rm pl}$ – густина,  $T_{\rm m_{pl}}$ – температура плавлення,  $T_{\rm v_{pl}}$ – температура випаровування,  $\lambda_{pl}$ – питома теплота плавлення, та $L_{\rm pl}$ – питома теплота плавлення, та  $L_{\rm pl}$ – питома теплота плавлення, та  $L_{\rm pl}$ – питома теплота плавлення, та  $L_{\rm pl}$ – питома теплота плавлення, та  $L_{\rm pl}$ – питома теплота плавлення, та  $L_{\rm pl}$ – питома теплота плавлення, та  $L_{\rm pl}$ – питома теплота плавлення, та  $L_{\rm pl}$ – питома теплота плавлення, та  $L_{\rm pl}$ – питома теплота пароутворення плакованого матеріалу.

З урахуванням того, що максимальна температура фронту реакції СВС змінюється, можливо три випадки:

а)  $T_{\rm f} < T_{\rm m_{pl}}$  – максимальна температура фронту є меншою за температуру плавлення плакованого матеріалу. В такому разі враховується лише перший доданок (6);

б)  $T_{\rm m_{pl}} \leq T_{\rm f} < T_{\rm v_{pl}}$  – максимальна температура фронту є більшою за температуру плавлення і меншою за температуру випаровування плакованого матеріалу. Враховуються перші два доданки (6);

в)  $T_{\rm f} \geq T_{\rm v_{pl}}$  – максимальна температура фронту є більшою за температуру випаровування плакованого матеріалу. Враховуються усі доданки (6).

Таким чином, узагальнення за максимальною температурою фронту дає наступний вираз для теплоти  $\Delta q$  витраченої на нагрів, плавлення та випаровування плакованого прошарку на 1 атом:

$$\left(\rho_{pl}\Omega_{pl}C_{pl}(T_f - T_0)\right) \qquad \text{a)}$$

$$\Delta q = \begin{cases} \rho_{pl} \Omega_{pl} [C_{pl} (T_f - T_0) + \lambda_{pl}] & \mathbf{6} \end{cases},$$

$$\left( \rho_{pl}\Omega_{pl}[C_{pl}(T_f - T_0) + \lambda_{pl} + L_{pl}] \right)$$
 B).

Підставивши модифікований термодинамічний стимул  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом (5) з урахуванням теплоти  $\Delta q$  витраченої на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку на 1 атом (7) у формулу для максимальної температури фронту реакції СВС (2), отримуємо аналітичний вираз, що описує зміну максимальної температури фронту залежно від товщини реакційного й інертного матеріалів та їх термодинамічних параметрів.

Аналітичний вираз для швидкості руху фронту реакції СВС можна отримати аналогічним чином, підставивши в формулу для швидкості руху фронту (3) максимальну температуру фронту (2) з урахуванням модифікації термодинамічного стимулу  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом (5) внаслідок теплових втрат  $\Delta q$  на 1 атом плакованого прошарку (7).

# 2. Вплив плакованого прошарку на температуру та швидкість руху фронту реакції СВС за відсутності контакту з теплопровідними пластинами

За описаною в розділі 1 моделлю, було побудовано графіки, що ілюструють зміну температури (рис. 3) та швидкості руху (рис. 4) фронту реакції СВС у плакованій РБФ у вільному стані залежно від товщини плакованого матеріалу. Було розглянуто два випадки: а) РБФ Ni/Al, плакована вісмутом та 6) РБФ Ni/Al, плакована сріблом. Вважалося, що РБФ Ni/Al товщиною 60 мкм з періодом мультишару 40 нм має еквіатомний склад інтерметалідоутворюючих елементів з теплотою утворення 1.4 кДж/г.



Рис. 3. Графік залежності максимальної температури фронту реакції СВС від товщини плакованого матеріалу: а) вісмут, б) срібло

У випадку плакування фольги інертним матеріалом температура та швидкість руху фронту стають суттєво залежними не тільки від реакційних характеристик фольги, але й від товщини плакованого матеріалу та його термодинамічних параметрів. Так, зі збільшенням плакованого прошарку максимальна температура фронту зменшується (рис. 3), при чому перехід до іншого фазового стану (нагрів,

(7)

плавлення, випаровування) відповідає сталим ділянкам температурної залежності. Зокрема, перехід від плавлення срібла до нагріву відбувається за товщини плакованого матеріалу 20 – 30 мкм (рис. 3,6), що відповідає горизонтальному нахилу прямої температурної залежності. У випадку плакування вісмутом цей перехід відбувається за набагато нижчої температури ( $T_m = 544.45$  K [10]), а отже, на графіку відсутній. Відповідно до зміни температури, зі збільшенням плакованого прошарку зменшується також швидкість руху фронту реакції СВС (рис. 4). Фазовому переходу «плавлення-нагрів» відповідає горизонтальна ділянка прямої залежності швидкості руху фронту (рис. 4,6).

Поведінка реакції СВС значно змінюється залежно від типу плакованого матеріалу та його термодинамічних параметрів. Зокрема, у разі плакування матеріалом з більшим значенням прихованої теплоти плавлення  $\lambda$ , необхідно надати більше тепла для його плавлення. Максимальна температура фронту і, як наслідок, швидкість руху фронту знижуються у відповідності з модельними розрахунками (рівняння 2,3,7). Це проілюстровано на прикладі порівняння двох матеріалів з різними значеннями прихованої теплоти плавлення: вісмуту ( $\lambda = 52.09 \cdot 10^3 \, \text{Дж/кг} [10]$ ) та срібла ( $\lambda = 104.8 \cdot 10^3$  Дж/кг [10]). Для срібла, у якого значення прихованої теплоти плавлення  $\lambda$ вдвічі більше, зниження температури на ділянці, що відповідає плавленню (за товщини плакованого матеріалу до 20 мкм) відбувається значно швидше, ніж для вісмуту (рис. 3). Відповідно, більше зменшується швидкість руху фронту реакції СВС у фользі, плакованій сріблом (рис. 4).

Отже, вибираючи матеріал для плакування РБФ, необхідно враховувати його термодинамічні параметри, такі як температура випаровування, прихована теплота плавлення, питома теплоємність тощо, що визначають теплові втрати на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку.

#### Висновки

1. Створено модель попирення реакції СВС у плакованій РБФ за відсутності контакту з теплопровідними пластинами. В моделі враховується, що кількість теплоти, отриманої в результаті екзотермічної реакції, зменшується внаслідок втрат тепла на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку. Відповідно до цього визначені температура та швидкість попирення фронту реакції СВС.

2. На прикладі плакування РБФ вісмутом та сріблом показано, що температура та швидкість руху фронту у випадку плакування фольги інертним матеріалом залежить не тільки від реакційних характеристик фольги, але й від товщини плакованого матеріалу та його термодинамічних параметрів.

Автори висловлюють подяку проф. А. І. Устінову за постановку задачі та обговорення результатів роботи.



Рис. 4. Графік залежності швидкості руху фронту реакції СВС від товщини плакованого матеріалу: а) вісмут, б) срібло

### Перелік використаних джерел

- Swiston Jr. A.J. et al. Joining bulk metallic glass using reactive multilayer foils // Scripta Mater. – 2003. – Vol. 48, no. 12. – P. 1575–1580.
- 2. Wang J. et al. Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils // J. Appl. Phys. — 2004. — Vol. 95, no. 1. — P. 248–256.
- 3. Grieseler R. et al. Bonding of low temperature co-fired ceramics to copper and to ceramic blocks by reactive aluminum/nickel multilayers // Phys. Status Solidi A. -2012. Vol. 209, no. 3. P. 512–518.
- Zaporozhets T.V. et al. Conditions of propagation of the SHS reaction front in nanolayered foils in contact with heat-conducting material // The Paton Welding Journal. — 2011. — no. 8. — P. 37–41.
- Lendiel I., Ustinov A. et al. Structure and properties of soldered joints obtained by the SHS reaction initiated in a NiAl multilayer foil // Proc. 9th International Conference of Young Scientists on Welding and Related Technologies. — Kyiv (Ukraine), 2017. — P. 299–304.
- Armstrong R. Models for gasless combustion in layered materials and random media // Combust. Sci. Technol. - 1990. - Vol. 71. - P. 155-174.
- Mann A.B. et al. Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils // J. Appl. Phys. — 1997. — Vol. 82, no. 3. — P. 1178–1188.
- Запорожец Т.В., Гусак А.М., Устинов А.И. Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах (Феноменологическая модель).
  Одностадийная реакция // Современная электрометаллургия. 2010. № 1. С. 40–46.
- Jayaraman S. et al. Numerical study of the effect of heat losses on self-propagating reactions in multilayer foils // Combust. Flame. — 2001. — Vol. 124. — P. 178–194.
- 10. Ruben S. Handbook of the elements. Illinois : Open Court Pub. Co., 1985. — 110 p.