

ISSN 2076-5851

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького

ВІСНИК ЧЕРКАСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія
ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ

Науковий журнал
Виходить раз на рік
Заснований у березні 1997 року

№ 16 (269). 2013

Черкаси - 2013

Засновник, редакція, видавець і виготовлювач –
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 16161-4633ПР від 11.12.2009 р.

Журнал розрахований на фізиків, математиків - науковців, викладачів, аспірантів, студентів та пошукачів.

Випуск № 16 (269) наукового журналу Вісник Черкаського університету, серія фізико-математичні науки рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 1 від 29.08.2013 р.)

Журнал реферується Українським реферативним журналом «Джерело» (засновники: Інститут проблем реєстрації інформації НАН України та Національна бібліотека України імені В. І. Вернадського) та Реферативним журналом Всеросійського інституту наукової і технічної інформації РАН (ВІНІТІ РАН)

Головна редакційна колегія:

Кузьмінський А.І., чл.-кор. НАПН України, д.пед.н., проф. (головний редактор); *Босчко Ф.Ф.* чл.-кор. НАПН України, д.б.н., проф. (заступник головного редактора); *Тарасенкова Н.А.,* д.пед.н., проф. (заступник головного редактора); *Луценко Гр.В.,* к.ф.-м.н., доц. (відповідальний секретар); *Архипова С.П.,* к.пед.н., проф.; *Біда О.А.,* д.пед.н., проф.; *Головня Б.П.,* д.т.н., доц.; *Гусак А.М.,* д.ф.-м.н., проф.; *Драч О.О.,* д.і.н., проф.; *Жаботинська С.А.,* д.філол.н., проф.; *Кукурудза І.І.,* д.е.н., проф.; *Лизогуб В.С.,* д.б.н., проф.; *Марченко О.В.,* д.філос.н., проф.; *Мігус І.П.,* д.е.н., доц.; *Мінаєв Б.П.,* д.х.н., проф.; *Перехрест О.Г.,* д.і.н., проф.; *Поліщук В.Т.,* д.філол.н., проф.; *Савченко О.П.,* д.пед.н., проф.; *Селіванова О.О.,* д.філол.н., проф.; *Чабан А.Ю.,* д.і.н., проф., *Шпак В.П.,* д.пед.н., проф.

Редакційна колегія серії:

Гусак А.М., д.ф.-м.н., проф. (відповідальний редактор); *Ковальчук А.О.,* к.ф.-м.н. доц. (заступник відповідального редактора); *Гладка Л.І.,* к.ф.-м.н., доц. (відповідальний секретар); *Головня Б.П.,* д.т.н., доц.; *Мазанко В.Ф.,* д.т.н., проф.; *Мінаєв Б.П.,* д.х.н., проф.; *Надутов В.М.,* д.ф.-м.н., проф.; *Парицька Л.Н.,* д.ф.-м.н., проф.; *Соловійов В.М.,* д.ф.-м.н., проф.; *Стеблянка П.О.,* д.ф.-м.н., проф.; *Угасте Ю.Е.,* д.ф.-м.н., проф. (Естонія); *Dr. A. Kodentsov* (Нідерланди); *Prof. F. Hodaj* (Франція); *Запорожець Т.В.,* к.ф.-м.н., доц.; *Корнієнко С.В.,* к.ф.-м.н., доц.; *Луценко Гр.В.,* к.ф.-м.н., доц.; *Ляшенко Ю.О.,* к.ф.-м.н., доц.; *Пасічний М.О.,* к.ф.-м.н., доц.

Адреса редакційної колегії:

18000, Черкаси, бульвар Шевченка, 81,
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
кафедра фізики. Тел.(0472) 37-12-20

© Черкаський національний
університет, 2013

Andriy M. Gusak, Oleksii Yu. Liashenko, Fiqiri Hodaj

MODELS OF PHASE FORMATION, GROWTH AND COMPETITION IN SOLDERING - SOME NEW RESULTS

Simple phenomenological models of formation, competition and growth of the intermediate Cu-Sn phases during soldering are presented. The first attempt to estimate the width of liquid channels between scallops of Cu_6Sn_5 phase is suggested. Also, an attempt to take into account the change of scallops shape (aspect ratio) with modeling of the Cu_6Sn_5 growth is made.

Keywords: diffusion, intermetallics, growth kinetics, tin-based solders, grain boundary wetting.

Introduction

Soldering is and in future will remain an important technological process in microelectronics and in other fields [1-2]. Solders are, as a rule, eutectic tin-based alloys containing lead, bismuth, silver, copper etc.

Most widespread is soldering of copper or nickel. Typical soldering of copper consists of (1) eutectic melting (reflow) of solder bump and (2) formation and growth of one or two intermetallics, η – phase Cu_6Sn_5 and ε – phase Cu_3Sn [3-9]. Mechanical bonding is provided mainly by η - phase, which has peculiar morphology – scallops of individual grains separated by some boundaries, nature of which is still under discussion – liquid channels of molten solder [8-10], prewetted grain boundaries [11], ordinary grain boundaries [12, 13]

Contrary to solid state aging at temperatures 200°C and lower, when both phases grow simultaneously and demonstrate similar growth rates, in reaction with liquid solder the growth of η – phase proceeds much faster than that of ε – phase. On the other hand, presence and growth of ε – phase is very important since just in this phase the Kirkendall voiding takes place due to much higher diffusivity of copper than that of tin in this phase. Voiding deteriorates the solder contact and finally leads to its failure.

Investigation of reactions between Cu (or Ni) and molten solder have proved that the growth of intermetallic is accompanied by diffusion coarsening. A classical coarsening is a stage that follows nucleation and growth when the total volume of the new phase is practically maximal and the substance just undergoes diffusion redistributions between the particles. The driving force of classical coarsening is the reduction of the interface area or surface energy. Therefore, the total area of the surface of new phase is reduced. Investigation of surface reactions between molten solder and metal has shown that ripening of scallop-type intermetallide phase at the surface proceeds simultaneously with scallop growth. Since the volume of intermediate phase increases with time, the type of coarsening is referred to as non-conservative. The driving force of this process is the increase of free energy of intermediate phase growth.

Assuming scallops to have a hemispherical shape (which appears to be realistic until the reaction zone becomes about 10 microns thick and if composition of liquid solder is close to eutectic), we consider the total area of the intermediate phase as not changing with time in the process of growth. The scallop growth is observed at the reaction between eutectic solder SnPb and Cu, and also between Pb-free solders (for example, SnAg) and Cu, and between pure tin and copper. It was experimentally shown that as the layers of reaction products grow the ripening of scallops takes place, the corresponding model that describes this phenomenon was proposed as well. In [8] Gusak and Tu proposed the kinetic theory for the new type of coarsening grounding upon (a) conservation of the interface area at increasing volume and (b)

dominating role of channels between the scallops. This phenomenon was called a flux-driven ripening (FDR).

Solder reactions typically occur at 200-250°C, lasting anywhere from a few seconds to several minutes. In case of pure Sn or Cu the reaction temperature is typically around 250°C. In these reactions, Cu_3Sn i Cu_6Sn_5 intermetallic compounds (IMCs) are formed at the interfaces. The Cu_6Sn_5 is the dominant growth phase and has scallop-type morphology. The size of the scallops can grow to several microns in diameter after a few minutes of reaction at 200°C between eutectic SnPb and Cu. The radius of scallops was found to obey an approximately $t^{1/3}$ dependence of growth. The number of scallops decreases at an approximately $t^{-2/3}$ dependence. The activation energy of the growth, measured from the growth rates occurring from 200 to 240°C during the reaction between eutectic SnPb and Cu, is about 0.2–0.3 eV/atom. On the other hand, the Cu_3Sn is a thin layer and its growth is very slow. Liquid channels between the scallops remain during the whole process the morphology of scallops and channels is thermodynamically stable at the presence of molten solder. Indeed, the molten eutectic solder SnPb quickly wets the grain boundaries of Cu_6Sn_5 . The channels serve as fast diffusion paths supplying copper to the molten solder and activating the scallop growth. According to the data of scanning electron microscopy, the channels are less than 20 nm wide, which, however, exceeds the usual grain boundary width (Fig. 1).

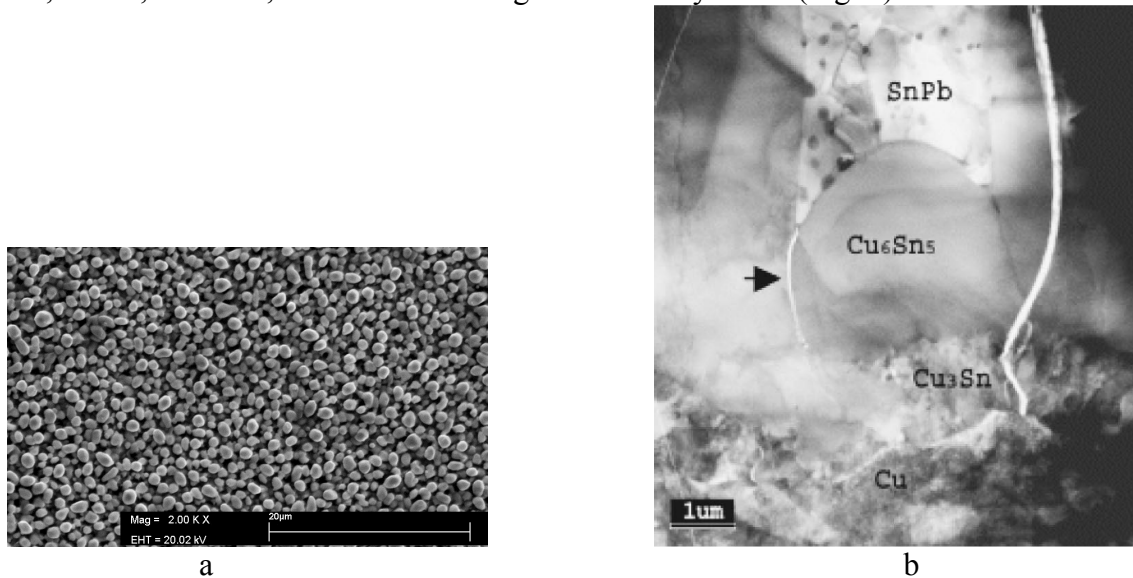


Fig. 1. Scallop-like morphology of Cu_6Sn_5 during wetting reactions between molten eutectic SnPb solder and Cu: (a) – top view of Cu_6Sn_5 scallops after 1 minute reflow at 200°C; (b) – cross-sectional image of Cu_6Sn_5 scallops after 10 minute reflow at 200°C (channels indicated by arrows). Figure 1b is taken by one of authors from his paper [8].

Aim of this paper is to present the simple models of phase formation and competition during soldering.

Basic approximations

The scallops have a shape of a hemisphere (Fig. 2). Designating the area between the scallops and copper as S^{total} , take into account that the total surface area between hemispherical scallops and molten solder is equal to double S^{total} :

$$S^{scallops/melt} = \sum_{i=1}^N 2\pi R_i^2 = 2 \cdot \sum \pi R_i^2 = 2S^{total} = const$$

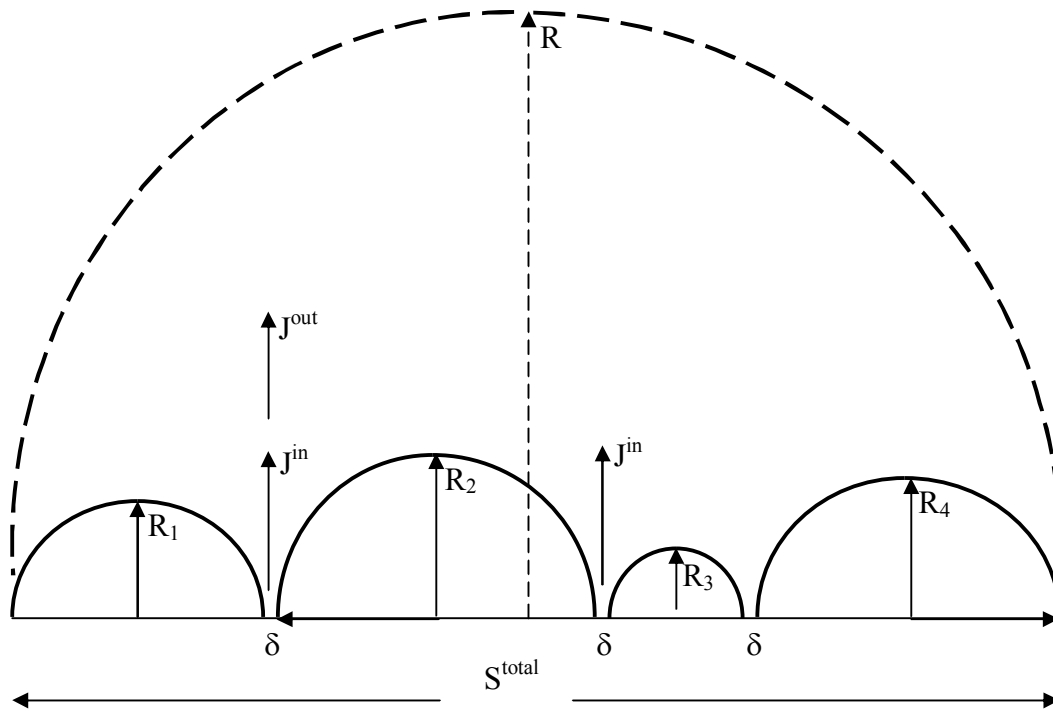


Fig. 2. Schematic diagram of the cross section of an array of scallops on Cu.

J_{in} is an in-flux of copper directed from the substrate into the melt via channels (serving for the growth of scallops), J_{out} is an out-flux of copper which was not used for building up the intermetallic compound. For small solder bumps this out-flux quickly tends to zero after their saturation. Thus, while the phase growth contributes into the total volume increase, the total area of scallops doesn't change.

Alternatively, Schmitz et al suggested [11] that channels are not totally liquid but instead they are the grooves, transforming (near the substrate) into prewetted grain boundaries of Cu_6Sn_5 phase (also with high permittivity for copper). Last observations of John-ook Suh and K.N.Tu [10] demonstrate that actually the situation might be intermediate: crystallographic orientation of the Cu_6Sn_5 scallops is not fully chaotic. There exist some agglomerates of scallops, within which orientations are close, but misorientation between agglomerates is far from being close. Since the wetting condition depends on the grainboundary tension, and this tension depends on misorientation, one can expect that the grainboundaries between scallops of the same agglomerate are not wetted, but boundaries between agglomerates (with large misorientations) are wetted by liquid solder and are transformed into liquid channels.

All copper coming from the substrate is utilized for scallop growth, so one may neglect the out-flux of copper from the ripening region into the volume. It is fair for at least small solder bumps, since, say, a 100-micron bump becomes saturated with copper in 10 seconds.

Interfacial diffusion of copper along the scallop/copper interface is not a rate-limiting factor.

Since a growth of a scallop must occur at the expense of its neighbors, it is a ripening process. In this process, there are two important constraints. The first (geometrical) constraint is that the interface of the reaction is constant. The second is a conservation of mass, in which all the in-flux of Cu is consumed by scallop growth.

Simple model for monosize hemispheres

Strictly speaking, the monosize distribution is not compatible with scallop growth since scallop growth is competitive and realized by growth of some scallops due to the shrinkage of

neighboring scallops. Therefore, the initial monosize distribution should be inevitably transformed into a widersized distribution. Yet, the monosize approximation is good for a rough estimate of average values.

According to the first constraint that the interface between the scallops and Cu be occupied completely by scallops except the thin channels, we have

$$N\pi R^2 \cong S^{total} = const, \quad (1)$$

where N is the number of scallops. The free surface (the cross-sectional area of channels at the bottom) for the supply of Cu from the substrate is

$$S^{free} = N2\pi R \frac{\delta}{2} = \frac{\delta}{R} S^{total}, \quad (2)$$

where δ is the channel width. So the free surface decreases during the scallop growth as $1/R$. The volume of the reaction product of IMC scallops is equal to

$$V_i = N \frac{2\pi}{3} R^3 = \frac{2}{3} S^{total} R. \quad (3)$$

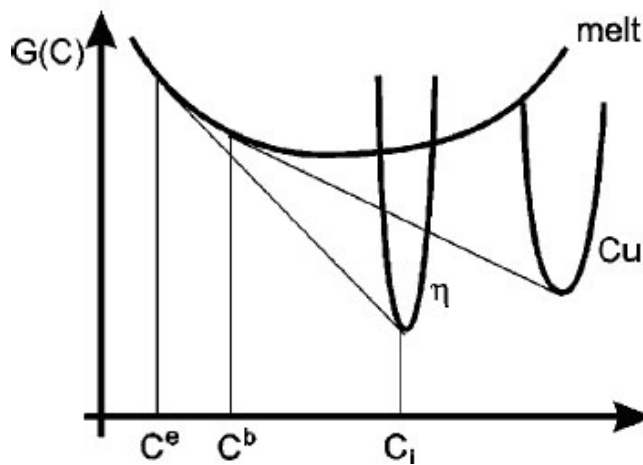


Fig. 3. Schematic dependence of the Gibbs free energy vs composition. The Cu quasiequilibrium concentration in the melt in the vicinity of the substrate (C^b), in the intermetallic compound Cu_6Sn_5 or η phase (C_i), and in the melt for stable equilibrium with planar η phase (C^e).

According to the second constraint that all influx of Cu atoms from the substrate is consumed by growing IMC scallops due to conservation of mass, we have

$$n_i C_i \frac{dV_i}{dt} = J^{in} S^{free}. \quad (4)$$

Here n_i is atomic density in IMC's, i.e., the number of atoms per unit volume, and C_i is atomic fraction of Cu in IMC's, which is 6/11 in Cu_6Sn_5 . The influx is taken approximately as

$$J^{in} = -nD \frac{\left(C^e + \frac{\alpha}{R}\right) - C^b}{R}, \quad (5)$$

where n is the atomic density or number of atoms per unit volume in the melt or molten solder, $\alpha = C^e 2\gamma\Omega / R_G T$ in which γ is the isotropic surface tension at the IMC/melt interface, Ω is the molar volume, R_G is the gas constant, and T is the temperature. C^e is the equilibrium concentration (atomic fraction) of copper in solder at the planar interface between Cu_6Sn_5 and molten solder; C^b is equilibrium concentration of Cu in molten solder at the interface between substrate and solder at the channel's bottom (see Fig. 2). In our case $2\gamma\Omega / R_G T \approx 4.4 \cdot 10^{-7}$ cm and $C^e \approx 0.003$. We consider the case when $\alpha / R \ll C^b - C^e$, so that

$$J^{in} \cong nD \frac{C^b - C^e}{R}. \quad (6)$$

Then, substituting Eqs. (6), (2), and (3) into the balance equation (4), one obtains

$$n_i C_i \frac{2}{3} S^{total} \frac{dR}{dt} = nD \frac{C^b - C^e}{R} \left(\frac{\delta}{R} S^{total} \right), \quad (7)$$

which immediately gives

$$R^3 = kt, \quad (8a)$$

$$k = \frac{9}{2} \frac{n}{n_i} \frac{D(C^b - C^e)\delta}{C_i}. \quad (8b)$$

Note that the surface tension is absent in the expression for the rate constant, despite the “ripeninglike” time law.

If we take $n/n_i \approx 1$, $C_i = \frac{6}{11}$, $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\delta \approx 10^{-8} \text{ m}$, and $C^b - C^e \approx 0.01$, where the concentration C^b is taken for equilibrium of melt with the Cu_3Sn phase, the rate constant $k \approx 8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}$. For example, for annealing time $t=300 \text{ s}$, it gives $R \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, which agrees very well with experimental data.

According to the approximate equation (8a) and geometrical constraint (1), the number of scallops should depend on time as $t^{-2/3}$, as observed experimentally. It seems astonishing that such a naive and simple model can fit the experimental data very well. The reason for this is an incoming flux being a rate-controlling step, determining the ripening rate during FDR.

We can understand now the crucial difference between the classical coarsening described by LSW theory and the flux-driven ripening described here. In the former the phase volume is almost constant at a sufficiently long time, and it is simply redistributed between grains. The driving force is a decrease of Gibbs free energy due to the decrease of total surface of the phase. In our case the surface is constant (the total surface of hemispheres). Indeed,

$$S^{scallops/melt} = N2\pi R^2 = 2S^{total} = \text{const}. \quad (9)$$

Thus, in our case, the constant interfacial area is a constraint of the reaction. The driving force is the gain of Gibbs free energy from the increase of phase volume. This increase is possible owing to “influx” of Cu from the substrate. Therefore, we have flux-driven ripening in open systems. We should note that, of course, we are not the first to treat ripening in open systems. Slezov [14] treated ripening of voids by taking into account the vacancy flux moving towards the external boundaries in the theory of caking. Yet in that case there were no two-dimensional constraints, and the coarsening, even in nonhomogeneous conditions, proceeded due to a decrease of surface energy.

Evidently, the monosize model is oversimplified, since the growth of scallops cannot proceed without the shrinking of neighboring scallops. Thus, we should take the size distribution into account. This was accurately done in [8], and we will not repeat it here.

Model for simultaneous growth of two phases during soldering

In the case of solid-state aging (simultaneous growth of both phase layers between sold copper and tin, the growth kinetics is well described by the set of ordinary differential equations for two thicknesses [15]:

$$\frac{d\Delta X_\eta}{dt} = \frac{1}{C_\varepsilon - C_\eta} \left(\frac{C_\varepsilon}{C_\eta} \frac{D_\eta \Delta C_\eta}{\Delta X_\eta} - \frac{D_\varepsilon \Delta C_\varepsilon}{\Delta X_\varepsilon} \right) \quad (10.a)$$

$$\frac{d\Delta X_\varepsilon}{dt} = \frac{1}{C_\varepsilon - C_\eta} \left(-\frac{D_\eta \Delta C_\eta}{\Delta X_\eta} + \frac{1 - C_\eta}{1 - C_\varepsilon} \frac{D_\varepsilon \Delta C_\varepsilon}{\Delta X_\varepsilon} \right) \quad (10.b)$$

The main differences for soldering (in comparison with solid state aging) can be reduced to two issues:

1. Wagner integrated diffusivity of eta-phase is changed by the product $\frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{R} (C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta})$, where $C^{l/\varepsilon}, C^{l/\eta}$ - tin concentrations (mole fractions) of the melt in local equilibrium with epsilon-phase (at the bottom of the channel) and with eta-phase, R is a grain lateral size of eta-phase (in the model – radius of semispherical scallop).

2. Lateral size R of the grain is approximately equal or proportional to eta-phase thickness H (with constant in time aspect ratio), meaning that the phase growth proceeds simultaneously with lateral grain coarsening.

Then the basic kinetic equations for simultaneous growth of both phases are:

$$\begin{aligned} (1 - C_\varepsilon) \frac{dx^{Cu/\varepsilon}}{dt} &= \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}}{\Delta x_\varepsilon} \\ (C_\varepsilon - C_\eta) \frac{dx^{\varepsilon/\eta}}{dt} &= \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{H^2} (C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta}) - \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}}{\Delta x_\varepsilon} \\ (C_\eta - 0) \frac{dx^{\eta/Sn}}{dt} &= -\frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{H^2} (C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta}) \end{aligned} \quad (11)$$

Equations for phase thicknesses are:

$$(C_\eta - 0) \frac{dH}{dt} = \left(\frac{1}{C_\eta} + \frac{1}{C_\varepsilon - C_\eta} \right) \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{H^2} (C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta}) - \frac{1}{C_\varepsilon - C_\eta} \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}}{\Delta x_\varepsilon} \quad (12a)$$

$$\frac{d\Delta x_\varepsilon}{dt} = \left(\frac{1}{C_\varepsilon - C_\eta} + \frac{1}{1 - C_\varepsilon} \right) \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}}{\Delta x_\varepsilon} - \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{(C_\varepsilon - C_\eta) H^2} (C^{l/\eta} - C^{l/\varepsilon}) \quad (12b)$$

From experiment we know that epsilon-phase during soldering grows slowly.

Let us use a steady-state approximation for the epsilon phase:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{C_\varepsilon - C_\eta} + \frac{1}{1 - C_\varepsilon} \right) \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}}{\Delta x_\varepsilon} - \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{(C_\varepsilon - C_\eta) H^2} (C^{l/\eta} - C^{l/\varepsilon}) &\approx 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta C_\varepsilon^{eq}}{\Delta x_\varepsilon} &\approx \frac{C_\varepsilon}{C_\eta} \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{H^2} (C^{l/\eta} - C^{l/\varepsilon}) \end{aligned} \quad (13)$$

Then, substituting eq. (13) into eq. (12a), one obtains

$$\frac{dH}{dt} \approx \frac{1}{C_\eta (1 - C_\eta)} \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{H^2} (C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta}) \quad (14)$$

Simple integration gives

$$H^{at Cu substrate} = R = \left(\frac{3 \delta D_{Cu}^{melt}}{C_\eta (1 - C_\eta)} (C^{l/\varepsilon} - C^{l/\eta}) t \right)^{1/3}. \quad (15)$$

Cu₃Sn suppression criterion

Formation and growth of η -Cu₆Sn₅ and ε -Cu₃Sn IMCs greatly affects the physical properties and especially the mechanical properties of the joints. Indeed, because of the inherent brittle nature and the tendency to generate structural defects [16], very thick IMC layer at the solder/Cu interface may degrade the reliability of solder joints. Numerous studies indicated that excessive growth of IMCs may promote the brittle failure through weakening the solder joint strength, and hence affect the long term solder joint reliability [17].

Moreover, studies of intermetallic formation between Cu and Sn-based solders have shown that micro-voids can form at the Cu-Cu₃Sn interface and in the Cu₃Sn layer during annealing and aging of solder joints [18, 19]. Development of such micro-voids in one of the solder joints is shown in Fig. 4.

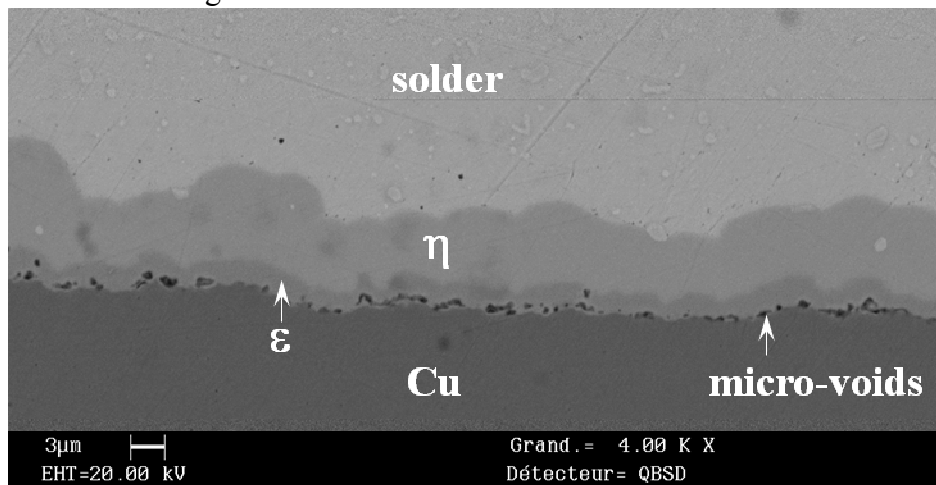


Fig.4. SEM micrographs of copper/solder interface showing voiding after annealing. Micro-voids developed at Cu/ ε -Cu₃Sn interface and in the ε -Cu₃Sn layer during annealing of solder joint at 180°C for 7 days.

Given the fact that these Kirkendall voids are reported as a damaging factor leading to the weakening of the joint, initiating failures notably during thermal aging, it would be advisable to avoid their formation. It is very important to underline that in almost all studies, the Kirkendall voids formed in Sn based solders/Cu substrate system is related to the formation of the ε -Cu₃Sn compound.

In the case of solid state interactions between Sn-based solders and Cu substrate, the thickness of ε -Cu₃Sn layer is comparable to that of η -Cu₆Sn₅ phase [20, 21].

On the contrary, in liquid Sn-based solder/Cu systems the thickness of Cu₃Sn phase is much lower than that of Cu₆Sn₅ phase [22]. This last observation is due to the fact that during the reaction between molten solder and copper, the growth of Cu₆Sn₅ scallops takes place at the solder/metal interface by rapid liquid state diffusion through nanometric liquid channels between Cu₆Sn₅ scallops, leading thus to a rapid growth rate of this phase. Moreover, it is generally accepted that the first phase that forms and grows at the liquid solder/Cu interface is η -Cu₆Sn₅ phase and it is only afterwards that the growth of the ε -Cu₃Sn phase occurs at Cu/Cu₆Sn₅ interface. However, the conditions under which the ε -Cu₃Sn phase starts to grow are not well known. We think that the growth conditions of the ε -Cu₃Sn are strongly related to the mass flux balance at Cu/Cu₆Sn₅ interface and so to the thickness of the first η phase growing at this interface. In [23] we tried to evaluate, from thermodynamic and kinetic considerations, the average thickness of the η -Cu₆Sn₅ phase above which ε -Cu₃Sn starts to grow as a continuous layer at Cu/Cu₆Sn₅ interface during liquid Sn/solid Cu interaction.

In our case diffusion through the Cu/Cu₃Sn interface is not a growth rate controlling process. As a first approximation, we assume that liquid channels with average thickness δ exist between the mono-sized hemispherical scallops (with radius R) of growing η -Cu₆Sn₅ phase (see Fig.5). Also we assume that ε -phase layer of some minimal constant thickness l_{cr} (say $l_{cr} = 2$ nm) has just formed by nucleation and lateral growth and now is trying to grow normally between η -phase and Cu. It seems physically evident that ε -phase (as any other phase) cannot be thinner than, say, one nanometer (due to nucleation issues or/and due to existence of minimal size of elementary cell with the structure of Cu₃Sn₁).

Here we shall not discuss the details of nucleation and lateral growth of ε -phase since the voiding in this phase seems to become a problem only after formation of continuous layer. All what we need now at what conditions the minimally possible layer of this phase is stopped to be kinetically suppressed by the fast-growing η -phase?

We want to evaluate the crossover scallop size $R = R^*$ of η -phase at which ε -phase layer will start to grow.

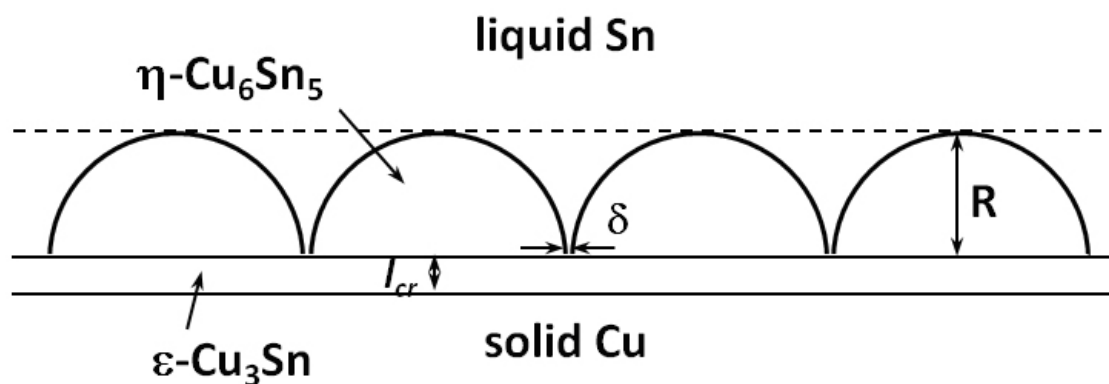


Fig. 5. Model system.

We assume that the liquid is homogeneous in concentration and already saturated by copper for $x > R$ and a constant concentration gradient exists in the liquid phase (channels) from the top of the eta/liquid interface to the epsilon/liquid interface at the bottom of channels (see Fig. 6).

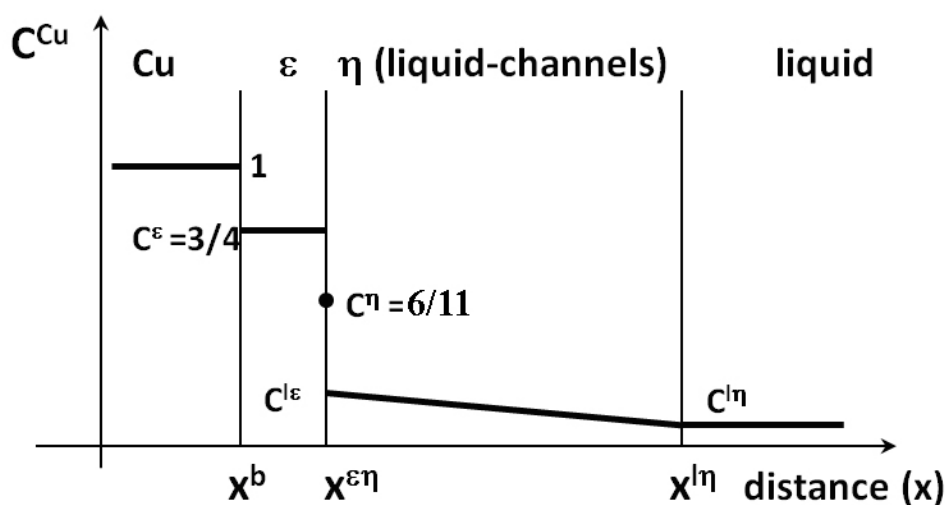


Fig. 6 Schematic presentation of variation of Cu concentration through the solid Cu/liquid Sn system.

For the fluxes of Cu atoms through both intermetallic phases (evidently, through ε -phase layer and liquid channels) we can use the following expressions:

$$\Omega J^{(\varepsilon)} = \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta c_{\varepsilon}^{eq}}{l_{cr}^{\varepsilon}}, \quad (16a)$$

$$\Omega J^{(\eta)} = D_{Cu}^{melt} \frac{c^{l/\varepsilon} - c^{l/\eta}}{R} \frac{S^{free}}{S^{total}} = \frac{\delta}{R^2} D_{Cu}^{melt} (c^{l/\varepsilon} - c^{l/\eta}), \quad (16b)$$

here $\tilde{D}^{(\varepsilon)}$ is the interdiffusion coefficient in ε – phase, D_{Cu}^{melt} is the diffusion coefficient of Cu in liquid Sn-Cu solution, $c^{l/\varepsilon}$ and $c^{l/\eta}$ are the equilibrium concentration of Cu at the liquid/ ε – phase and liquid/ η – phase interface correspondingly (see Fig.7).

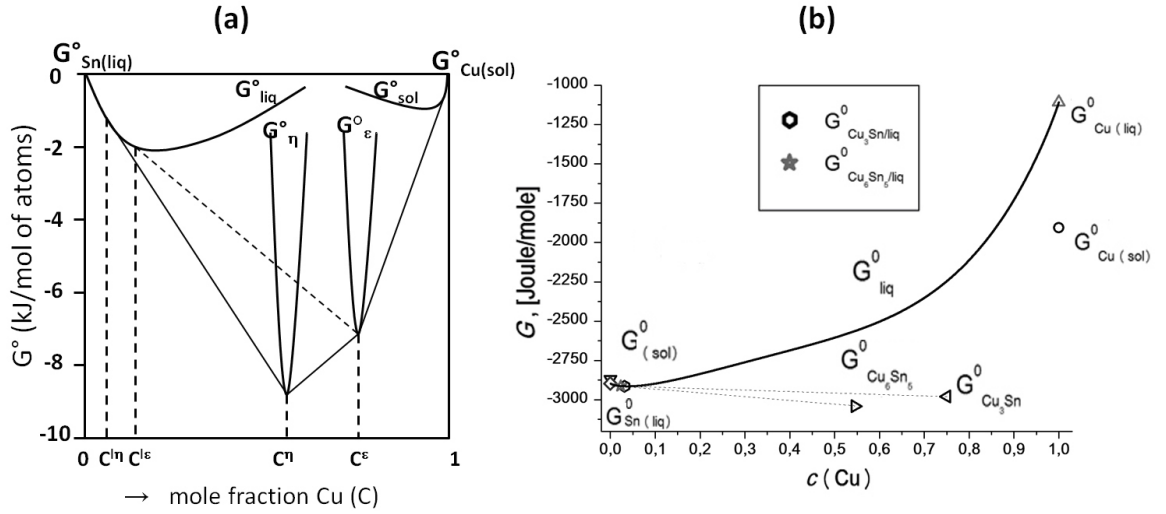


Fig. 7. Gibbs free energy formation of (Cu,Sn) liquid phase and Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 compounds (reference states were G -HSE: FCC_A1 (Cu), BCT_A5 (Sn)) [24]

At that, both planar solid interfaces Cu/ε , ε/η and averaged nonplanar (scallop-like) interface $\eta/melt$ will shift accordingly to the growth laws of eqs (11).

Eventually, the growth rate of ε -phase layer could be found as the difference in the velocities of two interfaces ($\frac{d\Delta x^{\varepsilon}}{dt} = \frac{dx^{\varepsilon/\eta}}{dt} - \frac{dx^{Cu/\varepsilon}}{dt}$):

$$\frac{d\Delta x^{\varepsilon}}{dt} \Big|_{l_{cr}} = \left(\frac{1}{c^{\varepsilon} - c^{\eta}} + \frac{1}{1 - c^{\varepsilon}} \right) \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta c_{\varepsilon}^{eq}}{l_{cr}^{\varepsilon}} - \frac{1}{c^{\varepsilon} - c^{\eta}} \frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{R^2} (c^{l/\varepsilon} - c^{l/\eta}), \quad (17)$$

Finally, growth condition of the ε -phase layer:

$$\frac{1}{R^2} \frac{1}{c^{\varepsilon} - c^{\eta}} \delta D_{Cu}^{melt} (c^{l/\varepsilon} - c^{l/\eta}) < \frac{1 - c^{\eta}}{(c^{\varepsilon} - c^{\eta})(1 - c^{\varepsilon})} \frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta c_{\varepsilon}^{eq}}{l_{cr}^{\varepsilon}}, \quad (18)$$

$$R > R^* = \sqrt{\frac{(c^{l/\varepsilon} - c^{l/\eta})(1 - c^{\varepsilon})}{1 - c^{\eta}}} \frac{D_{Cu}^{melt}}{\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta c_{\varepsilon}^{eq}} \delta \cdot l_{cr}^{\varepsilon}. \quad (19)$$

For estimation of exact values we need to find values of $c^{l/\varepsilon}$, $c^{l/\eta}$, D_{Cu}^{melt} and $\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta c_{\varepsilon}^{eq}$. It is generally accepted that $D_{Cu}^{melt} = 10^{-9} m^2 / s$.

In their recent work Paul et al. [20] measured experimentally the value of integrated diffusion coefficients for ε -phase (the product $\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta c_{\varepsilon}^{eq}$) in the range 498 – 623 K. At 523 K:

$$\tilde{D}^{(\varepsilon)} \Delta c_{\varepsilon}^{eq} = 0.87 \times 10^{-16} \frac{m^2}{s}.$$

To find equilibrium concentration of Cu at the liquid/ ε – phase and liquid/ η – phase interface we used CALPHAD data to build the $G_l(c)$ dependence (in J/mole) on the Fig.7 in the form of G – $HSER$ [23].

At $T = 523$ K we found

$$G^{\eta} = -30412.3 \text{ J/mole},$$

$$G^{\varepsilon} = -29784.2 \text{ J/mole}.$$

By simple calculation using common tangent rule (see Fig. 7b) we found the values $c^{l/\varepsilon} = 0.03152$ and $c^{l/\eta} = 0.02277$.

After substitution of all parameters into Eq. (6) we can build the dependence $R^*(\delta)$ (see Fig.8). According to Jong-Ook Suh et al.[10] the width of the channel was estimated to be 2.54 nm which gives the value $R^* = 0.553 \mu\text{m}$.

In principle, details of the channel parameters should be found from the conditions of optimal non-equilibrium steady-state wetting in open system under competition between tendency to complete wetting and tendency to transform the liquid channel into intermetallic phase by reaction. We hope to solve this problem elsewhere.

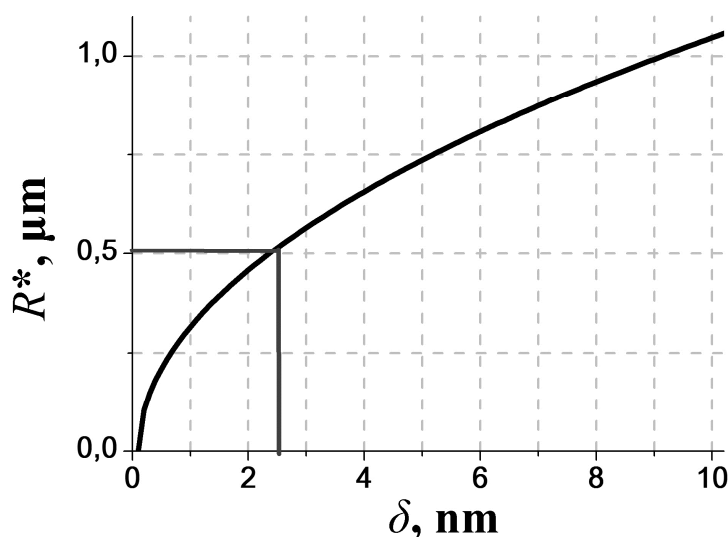


Fig.8. Dependence of the scallop mean radius R^* on the the width of the liquid channels δ

So, our crude evaluations predict that ε -phase layer can overcome suppression by η -phase after mean size of scallops exceeds about 1 micron. Immediately after this we can expect beginning of voiding due to the difference of mobilities in ε -phase.

Theoretical Prediction of the Liquid Channel Width in Soldering Reactions of Copper

Formation of the scallop-like η -phase Cu_6Sn_5 during reaction of copper substrate with liquid tin-based solder (with a little higher than eutectic one) proceeds much (by several orders of magnitude) faster than the same phase growth in reaction with solid solder under

temperature just a little lower than eutectic one. It cannot be related to the temperature dependence of diffusion in intermetallic compound. Instead, it is related to the easy-diffusion paths emerging between neighboring scallops, which let copper intensively diffuse into the melt and there to react with tin at the scallop/liquid interfaces. To the best of our knowledge, there are 3 ways of interpreting the easy-diffusion paths in the mentioned system:

1. According to [1,2,8-10], paths are just liquid channels formed due to full wetting of inter-scallop boundaries by liquid solder, so that grain-boundary tension between two neighboring grains of compound is larger than two interface tensions between scallop and liquid solder:

$$\gamma_{\eta\eta} > 2\gamma_{\eta/l}. \quad (20)$$

In this case the liquid channels are formed towards the very bottom of scallops – towards the copper substrate (at first) and later towards the layer of ε -phase Cu_3Sn .

2. According to [11], wetting of grain-boundaries by the liquid solder is not full: $\gamma_{\eta\eta} < 2\gamma_{\eta/l}$. In this case the easy paths are the grooved grainboundaries between scallops.

3. There is also a compromise possibility [10]: scallops growing at the base of the same copper grain, have close orientations, so that grain boundaries between them have low tension, condition (2) is satisfied; on the other hand the scallops growing at different (neighboring) grains, have large misorientations, grain-boundaries between them have high tension, they are wetted by liquid solder, condition (1) is satisfied.

Cases (1) and (3) mean the existence of the liquid channels. As shown in [8], the growth and coarsening kinetics of soldering reaction is determined, first of all, by the width of these channels. To measure this width (may be, a few nanometers) directly, in situ, under condition of molten solder, seems to be not possible. After freezing the morphology changes (no full wetting anymore).

Thus, it is of major importance to make some reasonable theoretical predictions for the width of channels. Obviously, it cannot be too big, since there is a driving force of reaction which will lead to filling the existing gap by the η -phase growing grains. On the other hand, it cannot be zero because then two compound/liquid interfaces will convert into one grain-boundary between two solid grains, then the energy will increase due to condition (20)

Let us consider the channel of some width δ dividing the two parallel walls of η -compound grains, based on the substrate of ε -phase. In this configuration the bottom of the channel presents the contact of liquid tin-based solution and ε -phase, so that in usual free contact one might expect emergence of η -phase. Yet, in our case it should mean simultaneously the change of surface energy. It means that we actually have the nucleation problem – competition of bulk and surface terms. The only peculiarity is that the nucleus now is the island of η -phase containing grain-boundary instead of two preexisting η -phase/liquid interfaces.

Nucleation can be “homogeneous” (“kissing” of grains somewhere at arbitrary point contact of two walls – disk of η -phase) and “heterogeneous” – emerging of η -phase island (semi-cylindrical or rectangular “sheet” of η -phase) at the base of ε -phase bottom. The second possibility seems to be more probable due to presence of copper necessary to form “sheet” of η -phase from the tin-based liquid.

For simplicity consider semi-disc of radius R and thickness δ at the bottom of the channel. Semi-disc consists of two semi-discs of some thicknesses δ_1, δ_2 , $\delta_1 + \delta_2 = \delta$, being the “continuations” of the two neighboring grains. Exact position of grain-boundary (and related ratio δ_1 / δ_2 does not influence the energy and therefore is not important).

The change of Gibbs free energy due to formation of semi-disc is equal to

$$\Delta G(R, \delta) = \left(-\frac{\Delta g_{\varepsilon+solder \rightarrow \eta}}{\Omega} \right) \cdot \delta \cdot \frac{1}{2} \pi R^2 + (\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/liquid}) \cdot \frac{1}{2} \pi R^2 + \gamma_{\eta/liquid} \cdot \pi R \cdot \delta + (\gamma_{\eta/\varepsilon} - \gamma_{\varepsilon/liquid}) \cdot 2R \cdot \delta \quad (21)$$

The first term is a “bulk” one. The second term corresponds to change from two solid/liquid interfaces to one grain-boundary. The third term corresponds to side semicircle. The last, fourth term, corresponds to change of bottom rectangular side interface from liquid/epsilon to eta/epsilon.

As usual in nucleation problems, let us unite terms with squared radius and with linear radius:

$$\Delta G(R, \delta) = \left(\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/liquid} - \frac{\Delta g_{\varepsilon+solder \rightarrow \eta}}{\Omega} \delta \right) \cdot \frac{1}{2} \pi R^2 + \left(\frac{\pi}{2} \gamma_{\eta/liquid} + \gamma_{\eta/\varepsilon} - \gamma_{\varepsilon/liquid} \right) \cdot \delta \cdot 2R \quad (22)$$

One can easily see that the R-dependence of Gibbs free energy can

(1) can have typical barrier type at $\delta > \frac{\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/liquid}}{\Delta g_{\varepsilon+solder \rightarrow \eta}} \Omega$

or

(2) can be monotonically increasing at $\delta < \frac{\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/liquid}}{\Delta g_{\varepsilon+solder \rightarrow \eta}} \Omega$.

Thus, there exists some “critical” channel width, UNDER WHICH further filling of the liquid channel by eta-phase is IMPOSSIBLE.

$$\delta^* = \frac{\gamma_{\eta/\eta} - 2\gamma_{\eta/liquid}}{\Delta g_{\varepsilon+solder \rightarrow \eta}} \Omega \quad (23)$$

If $\delta > \delta^*$ then nucleation is not even needed, and channel will proceed becoming narrower by normal movement of walls till the width reaches the mentioned critical value.

Thus, our simple model PREDICTS the operating width of the liquid channels.

Possibility to take into account the aspect ratio evolution of scallops

In model approximations the scallops of Cu_6Sn_5 phase have the parallelepiped shape with changing aspect ratio (see fig. 9).

Chemical potentials of top and side facets are defined as:

$$\mu_1 = \mu_{\eta/l} + \frac{p+q}{q} 2\gamma\Omega \left(\frac{1}{H_i} + \frac{1}{a_i} \right), \quad \mu_2 = \mu_{\eta/l} + \frac{p+q}{q} \frac{4\gamma\Omega}{a_i} \quad (24)$$

there $\mu_{\eta/l}$ is the volume chemical potential, p and q are the mass parts of tin and copper, Ω is the atomic volume, γ is the surface energy, H_i is the height of i -scallop, a_i – is the width of the top facet of the i -scallop.

In the mean-field approximation the velocity of normal and lateral growth of scallops is defined as the product of Onsager effective coefficient and the difference between mean chemical potential of liquid phase, which surrounds the scallop and the chemical potential of the growing facet. Thereby, lateral and normal growth velocities are defined as:

$$\begin{aligned}\frac{da_i}{dt} &= L \cdot \left\{ \bar{\mu} - \left(\mu_{\eta/l} + \frac{p+q}{q} 2\gamma\Omega \left(\frac{1}{H_i} + \frac{1}{a_i} \right) \right) \right\} \\ \frac{dH_i}{dt} &= L \cdot \left\{ \bar{\mu} - \left(\mu_{\eta/l} + \frac{p+q}{q} \frac{4\gamma\Omega}{a_i} \right) \right\}\end{aligned}\quad (25 \text{ a,b})$$

where L is the Onsager effective coefficient.

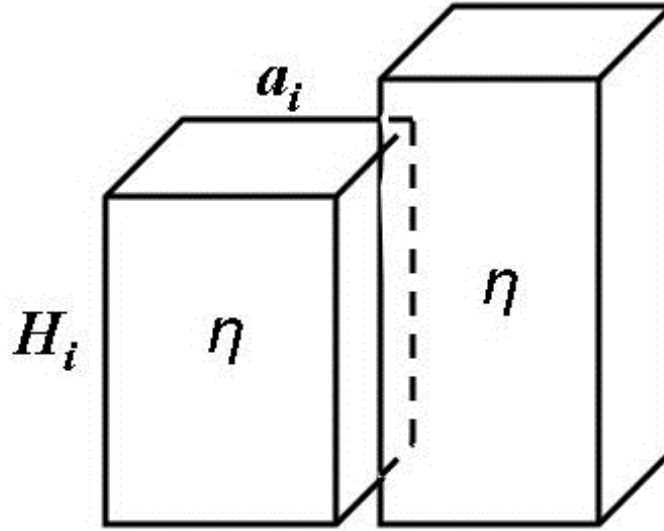


Fig. 9. The model approximation for the scallop shape.

We use two conservation laws:

Conservation of total area of the top facets: $\sum_i a_i \frac{da_i}{dt} = 0$ (26)

1) Conservation of total mass: $\frac{q}{p+q} \sum_i \frac{dV_i}{dt} = \frac{q}{p+q} \sum_i \left(a_i^2 \frac{dH_i}{dt} + 2a_i H_i \frac{da_i}{dt} \right)$ (27)

The total flux of copper atoms is defined as:

$$J_{tot} = \frac{1}{\Omega} \sum_i \left(2a_i \delta \frac{\bar{c}_{Cu} D^{melt}}{kT} \frac{\mu_{\varepsilon/l} - \bar{\mu}}{H_i} \right), \quad (28)$$

there δ^{ef} is the effective liquid channel width, $\bar{c}_{Cu}$ is the equilibrium concentration of copper in liquid phase, k is the Boltzman constant, T is the temperature. The whole flux of copper atoms is consumed for the growth of scallops, thereby with use of eq. (26) we derive:

$$\sum_i \left(2a_i \delta \frac{\bar{c}_{Cu} D^{melt}}{kT} \frac{\mu_{\varepsilon/l} - \bar{\mu}}{H_i} \right) = \frac{q}{p+q} \sum_i \left(a_i^2 \frac{dH_i}{dt} + 2a_i H_i \frac{da_i}{dt} \right), \quad (29)$$

We substitute eq.(25a,b) in the equation (29):

$$\begin{aligned}(\mu_{\varepsilon/l} - \bar{\mu}) 2\delta \frac{\bar{c}_{Cu} D^{melt}}{kT} \sum_i \frac{a_i}{H_i} &= \frac{q}{p+q} \sum_i a_i^2 L \left[\bar{\mu} - \mu_{\eta/l} + \frac{p+q}{q} \frac{4\gamma\Omega}{a_i} \right] + \\ &\frac{q}{p+q} \sum_i 2a_i H_i L \left[\bar{\mu} - \mu_{\eta/l} + \frac{p+q}{q} 2\gamma\Omega \left(\frac{1}{H_i} + \frac{1}{a_i} \right) \right],\end{aligned}$$

so that

$$(\mu_{e/l} - \bar{\mu}) 2\delta \frac{\bar{c}_{Cu} D^{melt}}{kT} \sum_i \frac{a_i}{H_i} =$$

$$(\bar{\mu} - \mu_{\eta/l}) L \frac{q}{p+q} \left(\sum_i (a_i^2 + 2H_i a_i) + 4\gamma\Omega L \sum_i (a_i) + 4\gamma\Omega L \sum_i (a_i + H_i) \right) \quad (30)$$

If we take that the average number of scallops is MM then we can write down:

$$\sum_i \frac{a_i}{H_i} = MM \left\langle \frac{a}{H} \right\rangle$$

$$\sum_i (a_i^2 + 2H_i a_i) = MM (\langle a^2 \rangle + 2\langle Ha \rangle)$$

$$\sum_i (a_i) = MM \langle a \rangle$$

$$\sum_i (a_i + H_i) = MM \langle a + H \rangle \quad (31a,b,c,d)$$

Then, after simple but long algebra, we derive the final formulas for the lateral and normal growth velocity of scallops:

$$\frac{da_i}{dt} = L \cdot \frac{p+q}{q} \frac{2\gamma\Omega}{\langle a \rangle} \left\{ \left\langle \frac{a}{H} \right\rangle + 1 - \frac{\langle a \rangle}{H_i} - \frac{\langle a \rangle}{a_i} \right\}$$

$$\frac{dH_i}{dt} = L \cdot \frac{p+q}{q} \frac{2\gamma\Omega}{\langle a \rangle} \left\{ \left\langle \frac{a}{H} \right\rangle + 1 - \frac{2\langle a \rangle}{a_i} \right\} \quad (32a,b)$$

Results of simulations of the scallop growth and redistribution by solving numerically the equations (32) are following:

The distribution of the lateral sizes a is well fitted well by the Weibull distribution with parameters $a_{weibull} = 5,26 \cdot 10^{-7}$ and $b_{weibull} = 3,36$.

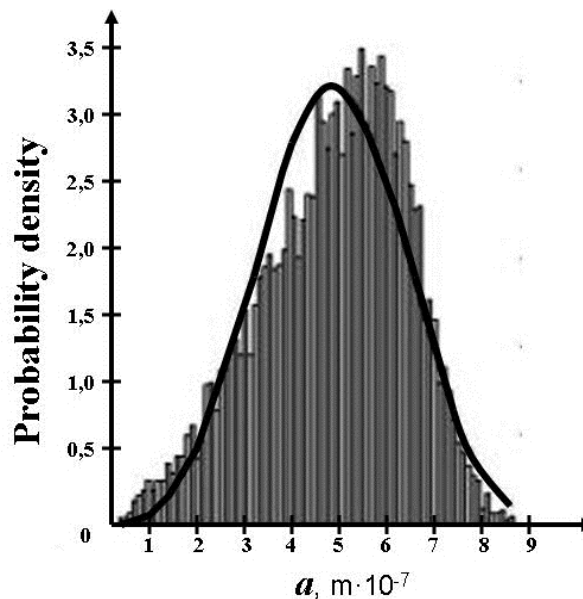


Fig. 10. The distribution of the shape parameter fitted by Weibull distribution.

Summary

Growth kinetics of intermediate phases during soldering is described by equations (13-15). Criteria of epsilon-phase growth after initial suppression by eta-phase is described by eq. (19). Optimal width of liquid channels between scallops of eta-phase can be roughly estimated by eq. (23). Self-consistent description of growth kinetics, aspect ratio and size distribution of scallops is given by the set of equations (32)

Acknowledgments

Work was supported by the Ministry of Education of Ukraine and by State Fund for Fundamental Research of Ukraine (project № Ф40.7/040).

References

1. Tu K. N. Solder Joint Technology. – New York: Springer, 2007. – 368 p.
2. Tu K. N. Electronic thin-films reliability. – New York: Cambridge University, 2011. – 412 p.
3. Onishi M., Fujibuchi H. Reaction-diffusion in the Cu-Sn system // Transactions JIM. – 1975. – V. 16 – P. 539-547.
4. Bader S., Gust W., Hieber H. Rapid formation of intermetallic compounds interdiffusion in the Cu-Sn and Ni-Sn systems // Acta Metallurgica et Materialia – 1995. – V. 43 – P. 329-337.
5. Ghosh G. Elastic properties, hardness, and indentation fracture toughness of intermetallics relevant to electronic packaging // Journal of materials research – 2004. – V. 19 – P. 1439-1454.
6. Park M. S., Arróyave R. Early stages of intermetallic compound formation and growth during lead-free soldering // Acta Materialia – 2010 – V. 58. – P. 4900-4910.
7. Kim P. G., Tu K. N. Fast dissolution and soldering reactions on Au foils // Materials Chemistry and Physics – 1998 – V. 53. – P. 165-171.
8. Gusak A. M., Tu K.N. Kinetic theory of flux-driven ripening // Physical Review B – 2002 – V. 66. – P. 115403.
9. Tu K. N., Gusak A. M., Li M. Physics and materials challenges for lead-free solders // Journal of Applied Physics – 2003 – V. 93. – P. 1335-1353.
10. Suh J. O., Tu K. N., Lutsenko G. V., Gusak A. M. Size distribution and morphology of Cu₆Sn₅ scallops in wetting reaction between molten solder and copper // Acta Materialia – 2008 – V.56. – P. 1075-1083.
11. Görlich J., Schmitz G., Tu K. N. On the mechanism of the binary Cu/Sn solder reaction // Applied Physics Letters – 2005 – V.86. – P. 053106.
12. Schaefer M., Laub W., Sabee J.M., Fournelle R.A., Lee P.S. A numerical method for predicting intermetallic layer thickness developed during the formation of solder joints // Journal of electronic materials – 1996 – V.25. – P. 992-1003.
13. Schaefer M., Fournelle R.A., Liang J. Theory for intermetallic phase growth between Cu and liquid Sn-Pb solder based on grain boundary diffusion control // Journal of Electronic Materials – 1998 – V.27. – P.1167-1176.
14. Lifshitz I. M., Slezov, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // J Phys Chem Solid – 1961 – V.35. – P. 35.
15. Gusak A.M. Diffusion-controlled Solid-state Reactions in Alloys, Thin Films, and Nano Systems. – Berlin: WILEY-VCH, 2010. – 476 p.
16. Ladani L. Mechanical Strength and Failure Characterization of Sn-Ag-Cu Intermetallic Compound Joints at the Microscale // Journal of Electronic Materials – 2012 – V. 41. – P. 573-579.

17. Yang C., Song F., Lee S. W. Effect of Interfacial Strength between Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn Intermetallics on the Brittle Fracture Failure of Lead-free Solder Joints with OSP Pad Finish // Electronic Components and Technology Conference – 2011 – P. 970-978 .
18. Zeng K., Tu K. N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology // Mater. Sci. Eng. R – 2002 – V. 38 – P. 55-105.
19. Wang Y. W., Lin Y. W., Kao C. R. Kirkendall voids formation in the reaction between Ni-doped SnAg lead-free solders and different Cu substrates // Microelectronics Reliability – 2009 – V. 49 – P. 248-252.
20. Paul A., Ghosh C., Boettinger W.J. Diffusion Parameters and Growth Mechanism of Phases in the Cu-Sn System // Metall. Mater. Trans. A – 2011 – V. 42 . – P.952-963.
21. Kumar S., Handwerker C.A., Dayananda M.A. Intrinsic and Interdiffusion in Cu-Sn System // Journal of Phase Equilibria and Diffusion – 2011 – V.32. – P. 309-319.
22. Gagliano R.A., Fine M.E. Thickening Kinetics of Interfacial Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn Layers during Reaction of Liquid Tin with Solid Copper // J. Electronic Mater – 2003 – V. 32. – P. 1441-1447.
23. Hodaj F., Liashenko O., Gusak A.M. Cu_3Sn suppression criterion for solid copper/molten tin reaction // Phil. Mag. Lett. – 2014 – V. 94. – P. 217 – 214.
24. Dinsdale A_T. SGTE data for pure elements. // Calphad – 1991 – V. 15.– P. 317-425.

Анотація. *А.М. Гусак, О.Ю. Ляшенко, Ф. Одаж. Моделі формування, росту і конкуренції фаз у процесі пайки – деякі нові результати.* У роботі представлені прості феноменологічні моделі формування, конкуренції та росту проміжних фаз у процесі пайки. Була зроблена перша спроба оцінити ширину рідких каналів між зернами фази Cu_6Sn_5 . Також було побудовано модель росту фази Cu_6Sn_5 , враховуючи зміну форми зерен (параметру форми).

Ключові слова: дифузія, проміжні фази, кінетика росту, люті на основі олова, змочування границь зерен.

Аннотация. *А.М. Гусак, О.Ю. Ляшенко, Ф. Одаж. Модели формирования, роста и конкуренции фаз в процессе пайки – некоторые новые результаты.* В работе представлены простые феноменологические модели формирования, конкуренции и роста промежуточных фаз в процессе пайки. Была предпринята первая попытка оценить ширину жидких каналов между зернами фазы Cu_6Sn_5 . Также была построена модель роста фазы Cu_6Sn_5 с учетом изменения формы зерен (параметра формы).

Ключевые слова: диффузия, промежуточные фазы, кинетика роста, припой на основе олова, смачивание границ зерен.

Одержано редакцією 12/07/2013

Прийнято до друку 08/08/2013

В.Ю. Данільченко, В.Ф. Мазанко, В.Є. Яковлев

ДИФУЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУГЛЕЦЮ У ФАЗОНАГАРТОВАНОМУ СПЛАВІ H32

За допомогою рентгенівського методу з використанням гострофокусного пучка та методу радіоактивних ізотопів ^{14}C показано, що в нанофрагментованій структурі сплаву H32, сформованій $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -мартенситними перетвореннями, дифузійна рухливість атомів вуглецю суттєво підвищувалася. Використання рентгенівського методу для визначення коефіцієнта дифузії дозволило виділити складові дифузії по кристалічній ґратці аустенітної і мартенситної фаз.

Ключові слова: дифузія, дефекти кристалічної будови, мартенситне перетворення, дифракція, концентрація, метод радіоактивних ізотопів, рентгенівський метод.

Вступ

Дефекти кристалічної будови в металах і сплавах здатні суттєво підвищити (на порядки) дифузійну рухливість атомів за температур, нижчих $0,5T_{\text{пл}}$ [1]. У Fe-Ni сплавах реалізуються γ - α - γ -мартенситні перетворення, що супроводжуються структурною перебудовою кристалічних ґраток ГЦК-ОЦК-ГЦК і призводять до формування складної системи дефектів будови. В результаті циклічних γ - α - γ -перетворень густина дислокацій у ревертованому аустеніті підвищувалася на три порядки. Внаслідок цього дифузійна рухливість атомів нікелю і заліза в ревертованому аустеніті Fe-Ni сплавів суттєво зростала [2]. При цьому коефіцієнти дифузії збільшувалися і за температури 400°C відповідали коефіцієнтам стаціонарної дифузії за температури 900°C . На прискорення дифузії впливали два чинники – висока густина дислокацій та додаткові малокутові субмежі розорієнтованих нанофрагментів разом з субмежами деформаційних двійників, що сформувалися в результаті γ - α - γ -циклів. Низькотемпературна аномалія дифузії у залізонікелевому сплаві після циклічних γ - α - γ -перетворень виявилася аналогічною до описаної в літературі аномалії дифузії в нанокристалічних матеріалах, отриманих методами газоконденсації, електроосадження та інтенсивної пластичної деформації [3-6].

Зазначені результати щодо дифузійних характеристик як атомів заміщення, так і атомів впровадження (вуглецю) були отримані методом радіоактивних ізотопів і відносилися до дифузії в області дефектів кристалічної будови [7-14].

Постановка задачі

В цій роботі рентгенівським методом та методом радіоактивних ізотопів проведено дослідження дифузійних характеристик атомів вуглецю у Fe – 32 мас.% Ni сплавів, в якому за допомогою циклічних γ - α - γ -мартенситних перетворень було створено фрагментовану структуру наномасштабного рівня з високою густиною дислокацій.

Експеримент та результати

Дослідження проводили на Fe – 32 мас.% Ni сплавів, який мав аустенітну структуру за кімнатної температури. Пряме γ - α -перетворення в сплаві відбувалося в результаті охолодження в рідкому азоті, а зворотне α - γ - в результаті наступного нагрівання в соляній ванні за температури 420°C . Температурні інтервали протікання

прямого і зворотного мартенситних перетворень визначали диференціальним магнітометричним методом. Металографічні спостереження проводили на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-200CX1.

Для нанесення на відполіровану поверхню сплаву вуглецю (цементації) виготовляли порошкову суміш, до якої входив стандартний карбюризатор, що містив BaCO_3 . Зразки сплаву поміщали у спеціальну ампулу, яку заповнювали сумішшю. Ампулу витримували за 900°C 30 хвилин.

У сплаві з нанесеним шаром вуглецю реалізували циклічні γ - α - γ -перетворення. Після цього проводили ізотермічні дифузійні відпали за 100°C . Кількість вуглецю в аустенітній фазі за глибиною вимірювали рентгенівським методом за величиною параметру кристалічної ґратки. Для підвищення локальності рентгенівського методу використовували рентгенівську трубку із гострим фокусом діаметром 30 мкм (рентгенівський апарат УРС-002). Дифракційну картину реєстрували фотометодом. Профіль рефлексів записували на автоматизованому мікрофотометрі. Для підвищення точності вимірювання a_γ на циліндричний зразок наносили тонкий шар порошку молибдену.

Після охолодження в рідкому азоті сплав містив 85% мартенситної фази. Багаторазові γ - α - γ -перетворення не призводили до значної стабілізації ревертованого аустеніту по відношенню до наступного γ - α -перетворення. Після десяти циклів γ - α - γ -перетворень кількість мартенситної фази при охолодженні в рідкому азоті зменшилася на (5-7)%, а після 100 циклів – на (10-13)%. Незначне зменшення кількості мартенситної фази за умов багаторазового термоциклування дозволило досягти високого ступеню фазового нагартування ревертованого аустеніту від γ - α - γ -перетворень і сформувати високодисперсні розорієнтовані фрагменти γ -фази.

Електронномікроскопічні дослідження показали, що після першого γ - α - γ -переходу густина дислокацій в ревертованому аустеніті збільшилася від 10^8 до 10^{11} см^{-2} , що відповідає [15]. Повторення γ - α - γ -переходів несуттєво підвищувало густину дислокацій, досягнуту після першого циклу. При цьому в ревертованому аустеніті виникали фрагменти, розміри яких зменшувалися за збільшення кількості γ - α - γ -переходів, тобто при підвищенні ступеню фазового наклепу. Раніше [16] було показано, що на початковій стадії термоциклування (3-5 циклів) спостерігали збільшення азимутального розмиття аустенітних рефлексів і наступне розбиття рефлексів на кілька складових уже після 5-8 термоциклів. Азимутальне розмиття свідчило про утворення додаткових субмеж з наступним формуванням фрагментів. У результаті багаторазових термоциклів розмір фрагментів досягав наномасштабного рівня – значна об'ємна частка фрагментів мала розмір у межах 80–150 нм. Це означало, що в процесі термоциклування формувалася деяка кількість великокутових меж фрагментів, які таким чином перетворювалися уже в дисперсні зерна γ -фази. Важливо зазначити, що формування зерен із великокутовими межами відбувалося уже на перших 3-10 циклах γ - α - γ -перетворень. Наявність субструктурних елементів із прямими межами свідчила про утворення деформаційних двійників фазонаклепаного аустеніту, кількість яких росла із збільшенням ступеню фазового наклепу внаслідок накопичення внутрішніх напружень у ревертованій γ -фазі. Таким чином, в результаті багаторазових циклів γ - α - γ -перетворень у ревертованому аустеніті значно підвищувалася густина дислокацій, формувалися фрагменти наномасштабного рівня (нанофрагментація) із додатковими малокутовими субмежами, дисперсні зерна із великокутовими межами та деформаційні двійники.

Рентгенівські дослідження показали, що після цементації параметр a_γ кристалічної ґратки аустеніту був збільшений. За величиною параметру a_γ зробили висновок, що

кількість вуглецю в γ -твердому розчині приповерхневого шару сплаву досягала 0,8 мас. %. В результаті зняття шарів було виявлено, що кількість розчиненого вуглецю монотонно спадала за глибиною. На глибині 800 мкм в γ -твердому розчині було розчинено не більше 0,05 мас.%. Розчинення вуглецю в аустеніті давало можливість реалізувати його дифузійне проникнення в процесі наступного відпалу за механізмом як об'ємної дифузії, так і дифузії дефектами кристалічної будови.

Для підсилення впливу мартенситних перетворень на дифузійні процеси у сплаві з цементованим шаром здійснювали сто циклів γ - α - γ -переходів. Після цього проводили дифузійний ізотермічний відпал протягом 1000 годин за 100°C в γ - і γ + α -станах.

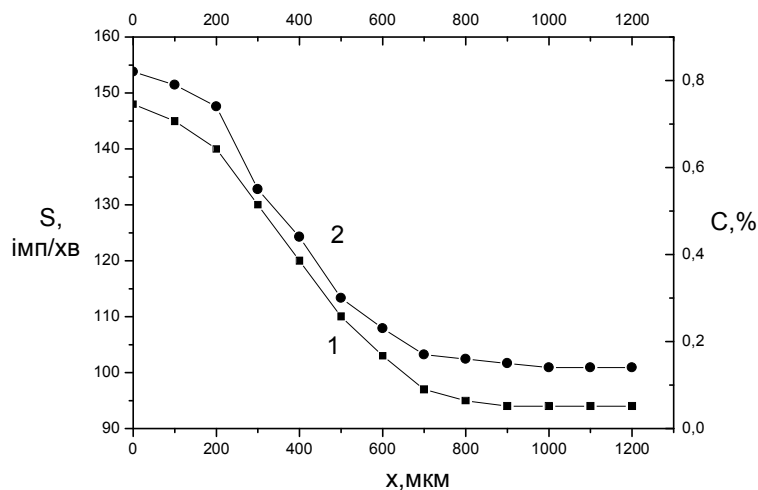


Рис. 1. Концентраційний розподіл вуглецю за глибиною проникнення в γ -стані: 1, 2 – криві, отримані методом радіоактивних ізотопів і рентгенівським методом відповідно. Шкала C, % відноситься до кривих 2.

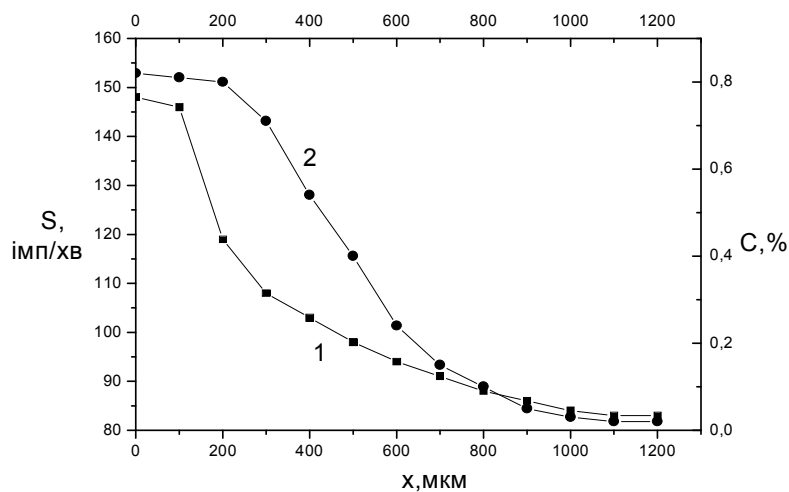


Рис. 2. Концентраційний розподіл вуглецю за глибиною проникнення в γ + α -стані: 1, 2 – криві, отримані методом радіоактивних ізотопів і рентгенівським методом відповідно. Шкала C, % відноситься до кривих 2.

Відпалений в $\gamma+\alpha$ - стані сплав нагрівали до кінця зворотного α - γ -перетворення. Це дало можливість отримати концентраційні криві розподілу вуглецю в ревертованому аустеніті сплавів, відпалених у γ - і $\gamma+\alpha$ -станах.

Параметр a_γ аустенітної ґратки вимірювали по торцю відпалених зразків. Він монотонно зменшувався до глибини ~ 1000 мкм. За величиною параметру a_γ вираховували зміну концентрації вуглецю по глибині. На рис. 1,2 представлені криві концентраційного розподілу вуглецю, отримані за допомогою методу радіоактивних ізотопів (криві 1) та рентгенівського методу (криві 2). Метод радіоактивних ізотопів дозволив виразити розподіл вуглецю за глибиною проникнення через зміну інтенсивності β -випромінювання ізотопу ^{14}C . Рентгенівський метод дозволив побудувати зміни концентрації вуглецю, розчиненого в ГЦК ґратці аустеніту. Криві, отримані різними методами, дещо відрізнялися. Дифузійний відпал загартованого сплаву у $\gamma+\alpha$ - стані призвів до більш високої концентрації вуглецю порівняно з відпалом в аустенітному сплаві (γ -стан).

Для підрахунку коефіцієнтів дифузії вуглецю будували залежності $\ln(S/x)$ від x^2 . Експериментальні точки лежали практично на прямій (рис. 3). Це дозволило по величині нахилу кривої до вісі абсцис визначити коефіцієнт дифузії за виразом (1):

$$D = -\frac{1}{4t \cdot \operatorname{tg} \alpha}, \quad (1)$$

де t - тривалість дифузійного відпалу, α - кут нахилу прямої до вісі абсцис. Результати підрахунку коефіцієнтів дифузії наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Метод	Фазовий стан	D , $\text{см}^2/\text{с}$
Метод радіоактивних ізотопів	$\gamma+\alpha$	$3,1 \cdot 10^{-10}$
	γ	$1,29 \cdot 10^{-10}$
Рентгенівський метод	$\gamma+\alpha$	$1,41 \cdot 10^{-10}$
	γ	$0,9 \cdot 10^{-10}$

Коефіцієнт дифузії в аустенітному сплаві, підрахований за допомогою рентгенівського методу, виявився меншим в 1,43 рази за коефіцієнт, підрахований за допомогою методу радіоактивних ізотопів. Для загартованого сплаву в $\gamma+\alpha$ -стані коефіцієнт D був більшим в 2,20 рази. Лінійна екстраполяція величини D на високу температуру показує, що порівняно зі стаціонарною дифузією вуглецю значення коефіцієнтів відповідали температурі дифузійного відпалу ($1000 - 1100$)°C.

Таким чином, циклічні γ - α - γ - мартенситні перетворення призвели до суттєвого підвищення дифузійної рухливості вуглецю за низьких температур в результаті дифузії по дислокаціям, а також по додатковим субмежам нанофрагментів і деформаційних нанодвійників ревертованого аустеніту.

Насичення вуглецем сплаву у двофазному $\gamma+\alpha$ - стані виявилось більшим, ніж сплаву в γ -стані. Це свідчило про більшу дифузійну рухливість вуглецю в ОЦК ґратці мартенситу. Дифузія вуглецю в мартенситній ОЦК фазі була вищою порівняно з аустенітною ГЦК фазою за рахунок менш щільної упаковки ОЦК кристалічної ґратки.

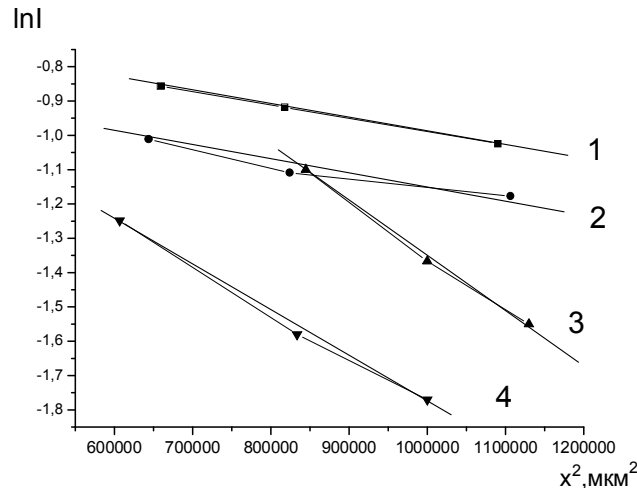


Рис. 3. Розрахункова залежність $\ln(S/x)$ від x^2 в γ - (1,3) і $\gamma+\alpha$ - (2,4) стані: 1, 2 – метод радіоактивних ізотопів; 3, 4 – рентгенівський метод.

Висновки

Таким чином, циклічні $\gamma \leftrightarrow \alpha$ - мартенситні перетворення призвели до суттєвого підвищення дифузійної рухливості вуглецю в γ - і α -твердих розчинах у локальному приповерхневому шарі метастабільного сплаву Н32 за низьких температур через інтенсифікацію дифузії по дислокаціям, додатковим субмежам розорієнтованих нанофрагментів і деформаційних нанодвійників ревертованого аустеніту, сформованих у результаті прямих γ - α - і обернених α - γ - мартенситних перетворень.

Коефіцієнт дифузії вуглецю, підрахований за рентгенівським методом, виявився меншим за коефіцієнт, підрахований в літературі за іншими методами. Це можна пояснити тим, що рентгенівський метод чутливий лише до об'ємної дифузії вуглецю по кристалічній ґратці. Таким чином, використання локального рентгенівського методу для визначення коефіцієнту дифузії дозволило виділити складову дифузії по кристалічній ґратці аустенітної і мартенситної фази.

Література

1. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
2. Данільченко В. Ю., Мазанко В. Ф., Яковлев В. Є. Вплив циклічних мартенситних перетворень на дифузію атомів заліза і нікелю в стопі Н32 // Металлофізика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31. – № 12. – С. 1621-1629.
3. Колобов Ю. Р., Валиев Р. З., Грабовецкая Г. П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
4. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. – 2000. – V.48. – P. 1-29.
5. Валиев Р. З., Александров И. В. Нанокристаллические материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
6. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л. Кластерные и нанокристаллические материалы. – Киев: Академперіодика, 2001.
7. Брик В. Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах. – К.: Наукова думка, 1985. – 232 с.
8. Bose S. K., Grabke H. I. Diffusion coefficient of carbon in Fe-Ni austenite in the temperature range 950-1100 °C // Z. Metallk. – 1978. – 69. – № 1. – P. 8-15.

9. Ларионов Л. Н., Фальченко В. М., Коблова Э. А. Термодинамические свойства таллия // УФЖ. – 1966. – 11. – № 2. – С. 212-216.
10. Брик В. Б., Кумок Л. М., Николин Б. И., Фальченко В. М. Влияние фазовых превращений на диффузионную подвижность атомов в железомарганцевых и кобальтовых сплавах // Металлы. – 1981. – №4. – С. 131-135.
11. Д. С. Герцрикен, М. Е. Гуревич, Ю. Н. Коваль и др. Термоциклическая обработка металлических изделий. – Ленинград: Наука, 1982.
12. Грузин П. Л., Кузнецов Е. В., Курдюмов Г. В. Влияние внутризеренной структуры аустенита на самодиффузию железа // ДАН СССР. – 1953. – Т. 93. – №6. – С. 1021-1023.
13. Герцрикен Д. С., Мазанко В. Ф., Тышкевич В. М., Фальченко В. М. Массоперенос в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий. – К.: РИО ИМФ, 2001. – 163 с.
14. Миронов В. М., Миронова Т. Ф., Коваль Ю. Н. и др. Диффузионные процессы в металлах и сплавах при мартенситных превращениях // Вестник СамГУ. – 2006. – Вып. 43, №3. – С. 134-145.
15. Sagaradze V. V., Danilchenko V. E., L'Heritier Ph., Shabashov V. A. The structure and properties of Fe-Ni alloys with a nanocrystalline austenite formed under different conditions of gamma-alpha-gamma transformations // Materials Science and Engineering. – 2002. – A337. – P. 146-159.
16. Волосевич П. Ю., Гиржон В. В., Данильченко В. Е. Влияние многократных γ - α - γ переходов на структуру железоникелевых сплавов // МиТОМ. – 1990. – № 11. – С. 19-25.

Аннотация. *В.Е. Данильченко, В.Ф. Мазанко, В.Е. Яковлев. Диффузионные характеристики углерода в фазонаклепанном сплаве N32. Рентгеновским методом с использованием острофокусного пучка и методом радиоактивных изотопов показано, что в нанофрагментированной структуре сплава N32, сформированной $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -мартенситными превращениями, диффузионная подвижность атомов углерода значительно возросла в результате интенсификации диффузии по дислокациям, субграницам разориентированных нанофрагментов и деформационных нанодвойников ревертированного аустенита. Использование рентгеновского метода для определения коэффициента диффузии позволило выделить составляющие диффузии по кристаллической решетке аустенитной и мартенситной фаз.*

Ключевые слова: диффузия, дефекты кристаллического строения, мартенситное превращение, дифракция, концентрация, метод радиоактивных изотопов, рентгеновский метод.

Summary. *V.E. Danilchenko, V.F. Mazanko, V.E. Iakovlev. Diffusion characteristics of carbon in phase-hardened N32 alloy. Using X-rays method and method of radioactive isotopes it was shown that as a result of $\gamma \leftrightarrow \alpha$ - martensitic transformations the diffusion mobility of carbon atoms increased significantly as a result of the diffusion intensification on dislocations, sub-boundaries disoriented nanofragments and deformation nanotwins of reverted austenite nanostructure of the N32 alloy. Using X-ray method for determining the diffusion coefficient allowed to identify the diffusion components through the crystal lattice of the martensite and austenite phases.*

Keywords: diffusion, crystal structure defects, martensitic transformation, diffraction, concentration, method of radioactive isotopes, X-ray method.

В.Й. Бондар, В.Ю. Данільченко, В.Є. Яковлев**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ДЕФЕКТІВ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ
В ПРОЦЕСІ ФАЗОВОГО НАГАРТУВАННЯ В СПЛАВІ Г18С2**

Рентгенівським методом на моно- і полікристалічних зразках досліджено закономірності формування системи дефектів кристалічної будови в залізомарганцевому сплаві Г18С2 внаслідок циклічних мартенситних перетворень (ЦМП). Проаналізовані умови накопичення дезорієнтованих малокутових субмеж фрагментів та хаотичних дефектів пакування в кристалічній ґратці аустеніту та ϵ -мартенситу.

Ключові слова: мартенситне перетворення, фазове нагартування, дислокація, дефект пакування, нанофрагменти, дифракція.

Вступ

У результаті протікання ЦМП у сплавах на основі заліза формується особливий структурно-фазовий стан із складною системою дефектів кристалічної будови, названий станом фазового нагартування [1]. Електронно-мікроскопічні і рентгенівські дослідження показали, що у залізонікелевих сплавах γ - α - γ - (ГЦК-ОЦК-ГЦК) перетворення призводили до зростання густини дислокацій у ревертованому аустеніті більше, ніж на три порядки. За високого ступеню фазового нагартування (десятки циклів перетворень) структура γ - фази включала значну кількість деформаційних двійників. У випадку багаторазових ЦМП у цих сплавах за умов генерування нових дислокацій при наступних циклах та їх накопиченні і взаємодії утворювалися додаткові субмежі. За рахунок цього виникали високодисперсні дезорієнтовані фрагменти ревертованого аустеніту і розвивався процес фазової перекристалізації вихідної структури (нанофрагментації) [2,3]. На відміну від залізонікелевих сплавів густина дислокацій в ревертованому аустеніті залізомарганцевих сплавів, в яких реалізувалися γ - ϵ - γ - (ГЦК -ГЦУ -ГЦК) мартенситні перетворення, зростала не більше, ніж на порядок [1]. Така закономірність була пов'язана з різною величиною об'ємного ефекту прямого мартенситного перетворення. Перетворення γ - α - і γ - ϵ - супроводжувалися збільшенням питомого об'єму відповідно на 3-4 і 1,75% [4]. Зазначена різниця спричиняла виникнення різної кількості дислокацій за цих перетворень. Крім того, у залізомарганцевих сплавах з низькою енергією дефектів пакування багаторазові ЦМП типу γ - ϵ - γ - викликали накопичення хаотичних дефектів пакування (ХДП). З цих причин у сплавах з різним типом мартенситних перетворень у результаті ЦМП може формуватися різна система дефектів кристалічної будови.

Постановка задачі

Завданням цієї роботи було дослідити закономірності накопичення дезорієнтації кристалічної ґратки аустенітної і мартенситної фаз та ХДП в результаті циклічних γ - ϵ - γ - мартенситних перетворень у сплаві Г18С2.

Закономірності накопичення дезорієнтації кристалічної ґратки аустеніту і ϵ -мартенситу

Рентгенівські дослідження монокристалічних зразків проводили в камері обертання РКВ-86 у залізному випромінюванні. Використання монокристалічних зразків дозволило спостерігати дезорієнтацію кристалічної ґратки від частки градуса

до кількох десятків градусів, а отже, прослідкувати за розвитком процесу фрагментації і подрібнення структури. Максимальний кут розорієнтації ψ кристалічної ґратки, який характеризував ступінь фрагментованості структури, визначали з азимутального розмиття рефлексів аустеніту $(200)_\gamma$ і мартенситу $(002)_\alpha$ на дифракційній картині монокристалічних зразків. Рентгенозйомки проводили на модифікованому рентгенівському апараті УРС-55 з фотореєстрацією дифракційної картини фотометодом.

У залізомаганцевих сплавах не спостерігали формування таких дефектних елементів структури, як висококутові межі аустенітних зерен аналогічно залізонікелевим сплавам [5, 6]. Проте в результаті багаторазових γ - ε - γ -перетворень у дослідженому сплаві виникали малокутові дислокаційні субмежі, які можна характеризувати кутом ψ максимальної розорієнтації кристалічної ґратки. Кут ψ монотонно зростав за збільшення кількості γ - ε - γ -перетворень і досягав величини $6,4^\circ$ і $8,7^\circ$ для ε - і γ -фаз відповідно в результаті багаторазових термоциклів (рис. 1).

В результаті перших п'яти γ - ε - γ -циклів величина кута ψ для мартенситу виявилася більшою за таку ж величину для аустеніту. В цьому інтервалі циклування помітного накопичення розорієнтації ГЦК і ГЦУ не спостерігали через високу кристалографічну оборотність прямих γ - ε - і зворотних ε - γ -перетворень. Проте після десятого циклу перетворень починала проявлятися здатність накопичення розорієнтації як у ґратці аустеніту, так і у ґратці мартенситу. При цьому з'явилася можливість порівнювати величину кута ψ для γ - і ε -фаз в інтервалі циклування приблизно до 70-80 циклів. За збільшення кількості циклів понад 100 дифракційно фіксували лише ε -фазу, оскільки в процесі охолодження від кінця зворотного ε - γ -перетворення до кімнатної температури пряме γ - ε -перетворення у фазонагартованому сплаві проходило повністю. Через цю обставину можливості вимірювати величину кута ψ для ґратки γ -фази за кімнатної температури після 100 циклів уже не було. Процес накопичення дезорієнтації ґратки ε -мартенситу продовжував розвиватися безперервно за збільшення кількості циклів до 500.

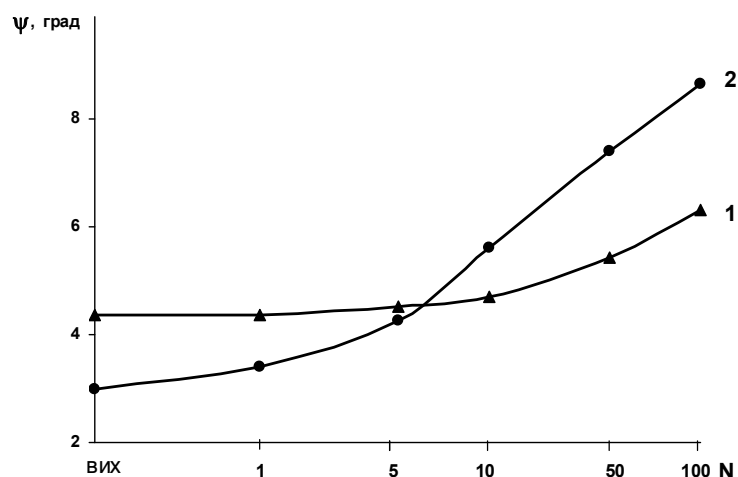


Рис. 1. Залежність кута максимальної дезорієнтації Ψ кристалічної ґратки (1) – ε -мартенситу і (2) – аустеніту від кількості γ - ε - γ -циклів.

Зазначена закономірність накопичення розорієнтації ґратки ε -мартенситу вказувала на суттєву різницю між залежністю ступеня фазового нагартування і зміцнення, що досягалися в одному випадку повторними циклами γ - α - γ -перетворень і, в іншому випадку, γ - ε - γ -перетворень. В роботі [1] дійшли висновку, що зміцнення

метастабільних залізонікелевих сплавів може зростати лише за умови, коли в кожному наступному циклі γ - α - γ - перетворень буде приймати участь додаткова об'ємна частка аустеніту. Для дослідженого залізомарганцевого сплаву ступінь фазового нагартування продовжував зростати після 100 γ - ϵ - γ - перетворень, коли в кожному наступному циклі приймала участь аустенітна фаза з об'ємною часткою, рівною практично 100%. Це було видно по помітному зростанню величини кута ψ для гратки ϵ -фази за збільшення кількості γ - ϵ - γ - циклів до 500 в той час, як дифракційна картина фазонагартованого сплаву при кімнатній температурі уже не містила рефлексів γ -фази.

Дезорієнтація гратки аустеніту після перших 5-7 циклів перевищувала дезорієнтацію гратки ϵ -мартенситу. Більша величина кута ψ аустенітної гратки свідчила про гальмування γ - ϵ -мартенситного перетворення в максимально дезорієнтованих фрагментах ревертованого аустеніту. Відомо, що бар'єрна дія субмеж коміркової (фрагментованої) структури для росту мартенситного кристалу завжди менша за дію меж зерна і визначається, крім розміру фрагментів, також і кутом взаємної дезорієнтації суміжних фрагментів [7]. Раніше електронно-мікроскопічними дослідженнями було показано, що кристали α -мартенситу проходили декілька малодезорієнтованих субмеж фрагментів і зупинялися при зустрічі із субмежами закритичної розорієнтації [7]. Субмежі закритичної дезорієнтації діяли на ріст мартенситного кристалу уже як межі зерен. Бар'єрна дія розорієнтованих субмеж для кристалів α -мартенситу була більшою, ніж для кристалів ϵ -мартенситу. Дійсно, після 3-5 γ - ϵ - γ - циклів різниця дезорієнтації граток γ - і α -фаз досягала 3° , а після ста циклів різниця дезорієнтації граток γ - і ϵ -фаз – лише 6° . Зазначена різниця визначала і різницю у дислокаційній будові малокутових субмеж, сформованих циклічними γ - α - γ - та γ - ϵ - γ -мартенситними перетвореннями. Це в свою чергу може визначити різний ступінь впливу таких субмеж на дифузійні характеристики у фазонагартованих сплавах.

В результаті багаторазових γ - ϵ - γ -циклів величина кута ψ виявилася значно меншою за величину, що досягалася в результаті γ - α - γ - циклів у залізонікелевих сплавах. Причина цього пов'язана із більш високою структурною оборотністю прямих γ - ϵ - і зворотних ϵ - γ - переходів. Слід зазначити, що кут ψ навіть при інтенсивному γ - ϵ - γ -циклуванні не перевищував величину 9° для аустеніту при тому, що великокутовим межам зерен приписується кут дезорієнтації 14 - 15° . Це означало, що циклічними γ - ϵ - γ -перетвореннями можна сформувати лише малокутові субмежі фрагментів і неможливо за рахунок накопичення розорієнтації гратки сформувати нові зерна ревертованого аустеніту, які б відрізнялися від орієнтації вихідного зерна, як це мало місце для залізонікелевих сплавів в результаті багаторазових γ - α - γ - перетворень.

Закономірності накопичення ХДП в мартенситній і аустенітній фазах

Вимірювання концентрації ХДП виконано на полікристалічних зразках на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3. В ГЦК гратці аустеніту концентрацію ХДП визначали за взаємним зміщенням бреггівських кутів рефлексів $(200)_\gamma$ і $(111)_\gamma$ [8-10]. В ГЦУ гратці ϵ -мартенситу концентрацію ХДП визначали за фізичним уширенням тих рефлексів, які задовільняли умовам $h - k = 3N \pm 1$ і $l \neq 0$ (N - цілі числа) [11, 9, 12].

В результаті циклічних γ - ϵ - γ - перетворень у ревертованому аустеніті і ϵ -мартенситі залізомарганцевих сплавів з низькою енергією ДП формувалися ХДП по кристалографічних площинах відповідно $\{111\}_\gamma$ і $\{001\}_\epsilon$. ХДП в ГЦК і ГЦУ структурах виявили здатність до накопичення [4]. У зв'язку з цим досліджено закономірності формування і накопичення ХДП в аустеніті і ϵ -мартенситі фазонагартованого сплаву Г18С2.

Для розрахунку фізичного уширення рефлексів ε -мартенситу в якості еталону використовували рефлекс $(100)_\varepsilon$, на напівширину якого практично не впливали ХДП. Певна зміна характеристик дифракційної картини фазонагартованого сплаву Г18С2 вказувала на накопичення в процесі термоцикування ХДП в площині $(111)_\gamma$ аустеніту та в площині $(001)_\varepsilon$ ε -мартенситу.

Концентрація ХДП в аустеніті α зростала за збільшення числа циклів γ - ε - γ -перетворень до 10. Після 50 таких циклів величина α досягала значення 0,02 і в результаті подальшого збільшення N до 100 зростала несуттєво (рис. 2, крива 1).

Концентрація ХДП в ε -мартенситі також зростала за збільшення N (рис. 2, крива 2). Сумарна концентрація ХДП (без розділення на двійникові і деформаційні) досягала значної величини 0,032.

Наявність ХДП в аустенітній і мартенситній фазах дозволило припустити, що в результаті циклів швидкого охолодження і наступного швидкого нагрівання внаслідок термічних напружень в аустеніті формувалися і накопичувалися невпорядковані ДП, хаотично розміщені в ГЦК ґратці. В певних ділянках ГЦК структури, де досягалася критична концентрація ХДП, мало місце їх впорядкування, і перетворення цієї ділянки аустеніту в ділянку ε -мартенситу.

Електронно-мікроскопічні дослідження [112] показали, що аустенітна матриця між пластинами ε -мартенситу заповнена дефектами пакування в площинах $[111]_\gamma$, що створювало умови для певної взаємної орієнтації ДП і пластин гексагональної фази та полегшувало перебудову ГЦК структури, яка містила накопичені ХДП, в ГЦУ структуру. Автори роботи [13] зазначали, що концентрація ДП в залишковому аустеніті зростала за зміни температури або напружень.

В інтервалі зворотнього ε - γ -перетворення одночасно зі зменшенням кількості ε -мартенситу спостерігали спад концентрації ХДП в аустенітній і мартенситній фазах.

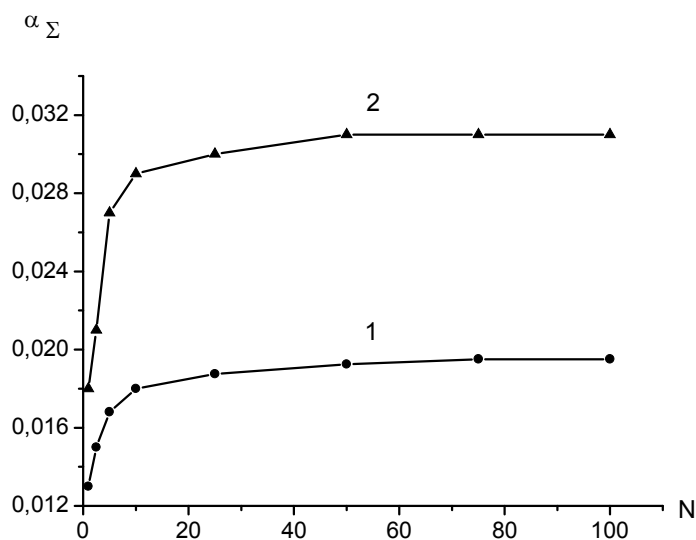


Рис. 2. Зміна концентрації ХДП в (1) – аустеніті і (2) – в ε -мартенситі.

З метою встановлення закономірності зміни концентрації ХДП в процесі відпалу фазонагартованого сплаву провели 200 γ - ε - γ -циклів, в результаті яких у ε -мартенситі ХДП накопичувалися в значній кількості (до 0,035). Нагрівання такого сплаву до температур, нижчих за температуру початку ε - γ -перетворення, не приводило до зменшення концентрації ХДП. В процесі розвитку ε - γ -перетворення концентрація

ХДП помітно зменшувалася і накопичені ХДП відпалювалися до кінця ϵ - γ - інтервалу. Таким нагріванням було знято фазове нагартування від γ - ϵ - γ - перетворень у частині накопичення ХДП.

Висновки

Накопичення розорієнтації ґратки γ - і ϵ -фаз у сплаві Г18С2 внаслідок циклічних γ - ϵ - γ -перетворень відбувалося менш інтенсивно порівняно із залізонікелевими сплавами, в яких протікали γ - α - γ -перетворення. Таку різницю можна пояснити більш високою зворотністю прямих γ - ϵ - і зворотніх ϵ - γ - перетворень. Кут Ψ для ґратки ревертованого аустеніту навіть за умов інтенсивного γ - ϵ - γ -циклування не перевищував величину $(9-10)^\circ$, тобто не досягав величини $(14-15)^\circ$, характерної для висококутових субмеж. Це дозволило зробити висновок про те, що циклічними γ - ϵ - γ -перетвореннями в залізомарганцевих сплавах можна сформувати лише низькокутові субмежі фрагментів вихідного зерна і неможливо за рахунок накопичення розорієнтації ґратки фрагментів сформувати нові зерна ревертованого аустеніту з орієнтаціями, що відрізняються від орієнтації вихідного зерна, як це мало місце для залізонікелевих сплавів у результаті γ - α - γ -перетворень.

Література

1. Малышев К. А., Сагарадзе В. В. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе. – М.: Наука, 1982. – 260 с.
2. Данильченко В. Ю. Фізичні принципи формування нанокристалічного аустеніту залізонікелевих сплавів за допомогою циклічних мартенситних перетворень // МиНТ. – 2008. – Т.30, №10. – С. 1395-1411.
3. Сагарадзе В. В., Данильченко В. Е., Леритье Ф. Фазовый наклеп и образование нанокристаллического Fe-Ni-аустенита при мартенситных γ - α - γ - превращениях // ФММ. – 2001. – Т.92, №4. – С. 56-70.
4. Лысак Л. И., Николин Б. И. Физические основы термической обработки стали. – К.: Техника, 1975. – 304 с.
5. Бондарь В. И., Гиржон В. В., Данильченко В. Е. Влияние термоциклирования на мартенситное превращение в железоникелевых сплавах // ФММ. – 1991. – № 1. – С. 159-164.
6. Sagaradze V. V., Danilchenko V. E., L'Heritier Ph., Shabashov V. A. The structure and properties of Fe-Ni alloys with a nanocrystalline austenite formed under different conditions of gamma-alpha-gamma transformations // Materials Science and Engineering. – 2002. – A337. – P. 146-159.
7. Печковский Э. П., Трефилов В. И. Влияние структуры аустенита на развитие мартенситного превращения в сплавах на основе железа // УФЖ. – 1971. – 16. – С. 133-142.
8. Warren B. E., Warekols E. P. Stacking faults in cold worked alpha-brass // Acta Metall. – 1955. – 3. – P. 473.
9. Вишняков Я. Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. – М: Металлургия, 1970. – 216 с.
10. Уоррен Б. И. Рентгенографическое изучение деформированных металлов // Успехи физики металлов. – 1963. – Вып. 5. – С. 172-237.
11. Paterson M. S. X - Ray Diffraction by Face - Centered Cubic Crystals with Deformation Faults // J. Appl. Phys. – 1952. – V. 23. – P. 805-809.
12. Богачев И. Н., Еголаев В. Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. – М: Металлургия, 1973. – 295 с.

13. Christian J. W. A note on deformation stacking faults in hexagonal close-packed lattices // Acta Cryst. – 1954. – V. 7. – P. 415-416.

Аннотация. *В.И. Бондарь, В.Е. Данильченко, В.Е. Яковлев. Закономерности формирования дефектов кристаллического строения в процессе фазового наклепа в сплаве Г18С2. В работе представлены результаты экспериментальных исследований закономерностей накопления разориентации решетки и хаотических дефектов упаковки в аустенитной и мартенситной фазах в процессе многократных γ - ε - γ -мартенситных превращений в сплаве Г18С2. Рентгеновским методом на моно- и поликристаллических образцах показано, что накопление разориентации решетки γ - и ε -фаз в сплаве Г18С2 в результате циклических γ - ε - γ -превращений осуществлялось менее интенсивно, чем в железоникелевых сплавах с γ - α - γ -типом превращений. Такая разница объясняется более высокой обратимостью прямых γ - ε - и обратных ε - γ -превращений. Угол Ψ для решетки ревертированного аустенита даже в условиях интенсивного γ - ε - γ -циклирования не превышал $(9-10)^\circ$. Таким образом, с помощью циклических γ - ε - γ -превращений в железомарганцевых сплавах можно сформировать лишь малоугловые субграницы фрагментов исходного зерна и невозможно формировать новые зерна ревертированного аустенита с ориентациями, которые отличаются от ориентации исходного зерна, как в случае с железоникелевыми сплавами с γ - α - γ -превращениями.*

Ключевые слова: мартенситное превращение, фазовый наклеп, дислокация, дефект упаковки, нанофрагменты, дифракция.

Summary. *V.I. Bondar, V.E. Danilchenko, V.E. Iakovlev. Structural defects formation laws in the process of G18C2 alloy phase hardening. The work represents the experimental results of disorientation accumulation and chaotic stacking faults accumulation in the austenite and martensite phases in the process of cyclic γ - ε - γ martensitic transformations in G18C2 alloy. Using X-ray method on mono- and polycrystalline samples it was shown that the accumulation of lattice disorientation of γ – and ε – phase of G18C2 alloy as a result of cyclic γ - ε - γ transformations performed less intense than in iron-nickel alloys with γ - α - γ type transformations. This difference can be explained by the higher reversibility of the direct γ - ε - and return ε - γ - transformations. Ψ lattice angle of reverted austenite even in the case of intensive γ - ε - γ cycling does not exceed $(9-10)^\circ$. Thus, as a result of cyclic γ - ε - γ transformations in Fe-Mn alloys can be formed only a low-angle fragments subboundaries of the original grain, and new reverted austenite grains with orientations that differ from the original grain orientation can't be formed.*

Keywords: martensitic transformation, the phase hardening, dislocation, stacking fault, nanofragments, diffraction.

Одержано редакцією 18/07/2013

Прийнято до друку 01/07/2013

Т.С. Гаценко, Ю.О. Ляшенко, О.А. Шматко

ВПЛИВ ТРЕТЬОГО ЕЛЕМЕНТУ НА ШВИДКІСТЬ КОМІРКОВОГО РОЗПАДУ В СПЛАВІ Cu-4,35 ат.%Ti

Досліджено вплив легування третім елементом (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn та Zr) на швидкість протікання коміркового розпаду в сплаві міді з 4,35 ат.% титану за температури 873 К. Показано, що лише нікель та індій прискорюють його, тоді як решта гальмує. Проаналізовано величини узагальненого статистичного моменту m_s та їх різниця між домішковим елементом та металом-основою ($m_{s3}-m_{sCu}$) в сплаві Cu-4,35 ат.%Ti на параметри коміркового розпаду.

Ключові слова: комірковий розпад, легування, домішки, статистичний узагальнений момент атома, коефіцієнт дифузії.

Вступ

Вплив доданку третього елемента на рухомість меж зерен у сплавах є одним з кардинальних питань дослідження кінетики ініційованих на них таких фазо-структурних перетворень, як рекристалізація [1,2], ріст зерен [3], комірковий розпад (КР) пересичених твердих розчинів [4-5], кінетичної та термодинамічної стабілізації нанокристалічних плівок за впливу сегрегації на міжфазних межах [6-8], т. ін.

Питання означеного впливу на кінетику КР, одним з основних параметрів якої є швидкість міграції висококутових меж зерен (v), що являють собою фронт платівкових областей КР – комірок, чия структура характеризується величиною міжплатівкової відстані (l). Даний параметр є шириною шляху дифузії атомів розчиненого елемента і разом з коефіцієнтом дифузії цих атомів рухомим фронтом коміркової реакції D_b , товщиною фронту – λ та сегрегаційним фактором – s пов'язаний з величиною v співвідношенням $v = (4s\lambda D_b) / l^2$ [9].

Опис об'єкту та методів дослідження

У даній роботі досліджено вплив домішок третього елемента (див. табл. 1) на v та потрібний добуток $s\lambda D_b$ у сплаві Cu-4,35 ат.%Ti за температури 873 К.

Величини v визначено методом статистичної оптичної металографії. На підставі цих величин за співвідношенням розраховано значення $s\lambda$ для величини $l = 1,5 \cdot 10^{-7}$ м, на яку за 873 К домішки третього елемента практично не впливають.

В табл. 1 десять подаваних елементів розташовано в порядку їхнього впливу на v . Отже, лише нікель та індій прискорюють КР тоді як решта гальмує. Щодо пояснення зміни $s\lambda D_b$ то тут слід брати до уваги певні варіації сегрегаційного фактора.

Стосовно ж прискорення або гальмування руху фронту коміркової реакції третім елементом донині немає остаточних аргументів. У ряді досліджень до такого аналізу залучалися такі фактори як:

- розмірний фактор, тобто співвідношення атомних радіусів третього (r_3) та основного (r_1) елементів або різниця їхніх атомних об'ємів ($\Omega_3 - \Omega_1$) [10, 11];
- різниця між температурами плавлення елемента-розчинника (T_{m1}) та третього елемента (T_{m3}) [12, 13];
- зміна вільного об'єму меж зерен a під впливом домішкових атомів, що сегрегують на них [12-14];
- максимальна розчинність третього елемента (c_l) у металі-основі сплаву;
- вплив концентрації третього елемента (c_3) на крутизну концентраційної

залежності параметра кристалічної ґратниці металу-основи сплаву [3];

- адсорбційна активність третього елемента на МЗ.

Окремі успіхи у поясненні прискорення або ж гальмування коміркового розпаду в окремо взятій системі, що базуються на аналізі різниці розмірів атомів, максимальної розчинності домішки в металі-основі, її температури плавлення або ж її впливу на крутизну концентраційної залежності параметра кристалічної ґратниці металу-розчинювача, на інших системах не мали підтвердження [3].

Співставивши дані з табл. 1, 2 і порівнявши дані r_g / r_{Cu} , $(T_{m3} - T_{mCu})$, $(\Omega_3 - \Omega_{Cu})$ (атомний об'єм (Ω) був розрахований за атомним радіусом за Гольдшмідтом (r_g) за формулою: $\Omega = (2 \sqrt{2} r_g)^3 / 4$), (r_g / r_{Cu}) з ν , що характеризує швидкість руху фронту коміркової реакції, можна дійти висновку щодо впливу цих параметрів на протікання коміркового розпаду в сплавi Cu-4,35 at.%Ti, а саме - більшість з вищезгаданих теорій так само не завжди спрацьовують.

В [19] висловлено припущення, що чим нижча розчинність домішки в основному металі, тим ефективніше понижується енергія утворення вакансій у ґратниці метала-основи. Підвищення ж концентрації вакансій у сплавi має, згідно [3, 20, 21], прискорювати комірковий розпад. Як видно з табл.2 вплив третього елемента на ν не виявляє безумовного зв'язку з його максимальною розчинністю в основному металі. До категорії пояснень окремих випадків впливу легування на швидкість коміркового розпаду можна віднести праці [22, 23], де для цього було використано конфігураційну модель речовини Самсонова-Прядка [24].

Результати

Можна припустити, що загальнішим є розгляд впливу третього елемента на ν , зауваживши його роль в утворенні фази випадання [25], тобто його адсорбційної активності. Власне у ранніх працях [3] результати впливу додаткового легування на швидкість росту комірок інтерпретувалося саме з точки зору наявності сегрегацій на межах зерен (у випадку гальмування даного процесу) або ж їх відсутності за підвищених значень ν , близьких до таких у нелегованому сплавi. Однак й такий підхід до проблеми не дає однозначної відповіді.

Таблиця 1

Величини ν , $s\lambda D_b$, r_g та Ω_3 за 873 К в сплавi Cu-4,35 at.%Ti з додаванням третього елемента

Вміст третього елементу, ат. %	$\nu \cdot 10^8$, м/с	$s\lambda D_b$, м ³ /с	$r_g \cdot 10^9$, м[12]	r_g / r_u	$\Omega_3 \cdot 10^3$, нм ³	$(\Omega_3 - \Omega_{Cu})$ 10 ³ , нм ³
0,5 Ni	10,8	6,08	0,125	0,977	11,05	- 0,81
0,5 In	9,0	5,06	0,162	1,266	24,05	12,19
Cu	-	-	0,128	-	11,86	-
4,35 Ti	7,0	3,94	0,146	1,141	17,60	5,74
0,4 Ga	4,7	2,64	0,122	0,953	10,27	- 1,59
0,5 Mn	4,5	2,53	0,130	1,016	12,43	0,57
0,5 Co	3,7	2,08	0,125	0,977	11,05	- 0,81
0,6 Cr	3,4	1,91	0,125	0,977	11,05	- 0,81
0,5 Fe	3,1	1,74	0,124	0,969	10,79	- 1,07
0,3 Sn	3,1	1,74	0,151	1,180	19,48	7,62
0,3 Zr	1,9	1,07	0,158	1,234	22,31	10,45

Автори [26,27], проаналізувавши вплив легування на комірковий розпад у сплавах свинець-олово, показали, що горофобні (поверхнево-інактивні) домішки гальмують його, тоді як горофільні (поверхнево-активні) – можуть і гальмувати й прискорювати даний процес. До аналізу своїх результатів автори [27] залучають співвідношення, яке описує зміну швидкості міграції фронту коміркової реакції в результаті легування

$$v \sim (8V_m s \lambda D_b / RT^2) (G_c - (2\sigma / l) - (k\gamma / r_c) - G_{br}). \quad (1)$$

Тут G_c – хімічна рушійна сила процесу; σ та γ – питома поверхнева енергія міжфазних меж та енергія меж зерен; V_m – молярний об'єм сплаву; T – температура старіння; k – співвідношення розподілу домішки у межі та об'ємі зерна; G_{br} – енергія гальмування межі зерна домішкою.

Таблиця 2

Співставлення швидкостей росту комірок за 873 К в сплаві Cu-4,35 at.%Ti з додаванням третього елементу з максимумом розчинності (c_l) в твердому розчині, його температурою (T_d) та температурою плавлення третього елементу (T_{m3}).

Вміст третього елементу, ат. %	$v \cdot 10^8$, м/с	c_b , at.% [13, 14]	T_d , К [13, 14]	T_{m3} , К [15]	$(T_{m3} - T_{Cu})$, К
0,5 Ni	10,8	необмеж.	-	1728,0	371,6
0,5 In	9,0	18,20	847	429,4	-927
Cu	-	-	-	1356,4	-
4,35 Ti	7,0	-	-	1940,0	583,6
0,4 Ga	4,7	20,00	893	302,7	-1053,7
0,5 Mn	4,5	необмеж.	-	1517,0	160,6
0,5 Co	3,7	8,80	1385	1765,0	408,6
0,6 Cr	3,4	1,28	1349	2133,0	776,6
0,5 Fe	3,1	4,00	1369	1809,0	452,6
0,3 Sn	3,1	11,00	623	504,9	-851,5
0,3 Zr	1,9	нерозчин.	-	2125,0	768,6

Позаяк горофобні домішки підвищують σ та γ , сприяючи тим виникненню високої $G_{br} \sim (1 - k^2)$, загальна рушійна сила буде спадати, а рух фронту коміркової реакції гальмуватися. У випадку ж горофільних домішок їхній вплив на величину v визначатиметься конкуренцією двох факторів: пониженням σ та γ і підвищенням D_b та G_{br} . Власне з цим пов'язаний двоякий характер впливу горофільних домішок на σ швидкість коміркового розпаду, зазначений у [27].

Отже, швидкість руху фронту коміркової реакції має залежати від поведінки домішкових атомів на або перед тим фронтом. Ця поведінка атомів домішки (горофільність або горофобність) характеризується т.зв. статистичним узагальненим моментом атома (m_s), запропонованим у [28] для оцінки поверхневої активності реальних металів на підставі [29] про узагальнений момент йона

$$m_i = eZ / r_i.$$

Тут e - заряд електрона ($1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл); z - порядковий номер елементу у періодичній таблиці, тобто eZ - заряд йона; r_i - радіус йона за Гольдшмідтом.

Згідно статистичній моделі атома Томаса-Фермі [30] величина m_s визначається зі співвідношення

$$m_s = eZ\phi(\eta) / r_g,$$

в якому r_g – радіус за Гольдшмідтом для координаційного числа 12; $\phi(\eta)$ - функція безрозмірного параметра $\eta = r_g z^{1/3} / 0,885a_0$, де a_0 - атомний радіус за Бором (водневий),

що дорівнює $0,52917706 \cdot 10^{-10}$ м. Функцію φ визначають з рівняння Томаса-Фермі $\varphi'' - \varphi^{3/2} / \eta^{1/2}$ за граничних умов: $\varphi(0) = 1$, $\varphi(\infty) = 0$ та $\varphi'(\infty) = 0$. Значення r_g взяті з [15], а функції $\varphi(\eta)$ - з таблиць, наведених в [30].

Величини m_s та їх різниця між домішковим елементом та металом-основою ($m_{s3} - m_{sCu}$) в сплаві Cu-4,35 at.%Ti наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Вплив домішок на швидкість руху фронту коміркової реакції
в сплаві Cu-4,35 at.%Ti за 873 К.

Вміст третього елементу, ат. %	$\nu \cdot 10^8$, м/с	z	$r_g \cdot 10^9$, м [12]	η	$\varphi(\eta)$ [6]	$m_s \cdot 10^9$, Кл/м	$(m_{s3} - m_{sCu}) \cdot 10^9$, Кл/м
0,5 Ni	10,8	28	0,125	8,105	0,0363	1,303	0,091
0,5 In	9,0	49	0,162	12,658	0,0154	0,746	- 0,466
Cu	-	29	0,128	8,397	0,0334	1,212	-
4,35 Ti	7,0	22	0,146	8,735	0,0311	0,751	- 0,461
0,4 Ga	4,7	31	0,122	8,183	0,0351	1,429	0,217
0,5 Mn	4,5	25	0,130	8,117	0,0356	1,097	- 0,115
0,5 Co	3,7	27	0,125	8,007	0,0364	1,260	0,048
0,6 Cr	3,4	24	0,125	7,699	0,0390	1,200	- 0,012
0,5 Fe	3,1	26	0,124	7,844	0,0377	1,267	0,055
0,3 Sn	3,1	50	0,151	11,878	0,0175	0,928	- 0,284
0,3 Zr	1,9	40	0,158	11,538	0,0186	0,754	- 0,458

Згідно [28] поверхнево-активна (горофільна) домішка має $m_{s3} < m_s$, а поверхнево-інактивна (горофобна) – навпаки, $m_{s3} > m_{sCu}$.

З табл. 3 видно, що горофобні (стосовно міді) домішки, такі як галій, кобальт та залізо, гальмують ріст комірок в сплаві Cu-4,35 at.%Ti, тоді як нікель (також горофобний стосовно міді) не понижує, а навпаки, підвищує ν . В [29] це пояснюється тим, що вплив горофобної домішки на поверхневу енергію σ тісно пов'язаний з концентрацією основного легуючого елементу (в нашому випадку титану) в сплаві. За незначного вмісту цього елементу (C_2) зростання концентрації горофобної домішки (C_3) спричиняє підвищення σ . Однак зростанням C_3 та C_2 (вище т. званої буферної концентрації C_{bf}) цей ефект зменшується і домішка вже не підвищує, а понижує σ (див. рис.1). І що більше зростають C_2 та C_3 – тим помітніше спадає величина σ . Таке пояснення впливу нікелю на швидкість КР у сплаві Cu-4,35 at.%Ti свідчить про те, що вміст титану в цьому сплаві є вищим C_{bf} . Разом з тим для цих елементів є справедливим $m_{sNi} > m_{sCu} > m_{sTi}$, тобто домішка нікелю має сприяти активізації процесу адсорбції титану на межах зерен в міді.

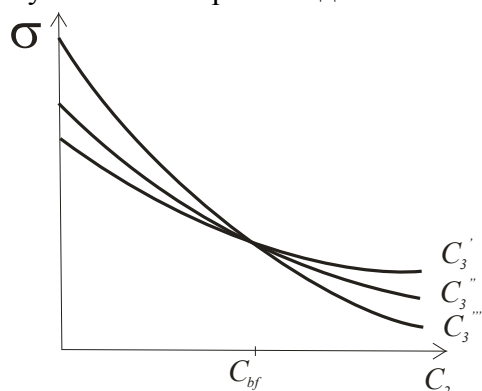


Рис. 1. Залежність впливу домішок горофільного елементу ($C_3' < C_3'' < C_3'''$) на поверхневу енергію межі зерна (σ) від вмісту горофільного елементу [29].

Вплив горофільних домішок також має свої особливості. Вище зазначалось, що за умови пріоритету сил гальмування меж зерен такими домішками над ефектом зниження поверхневої енергії меж, згідно (1) відбувається гальмування росту комірок. Це спостерігається для більшості досліджених в даній роботі горофільних домішок. Коли ж, навпаки, швидкість росту комірок зростає - це свідчить про те, що зниження поверхневої енергії домінує над силою домішкового гальмування. Наприклад, відомо [3], що олово в сплаві мідь-титан в кількості більшій 0,5 ат.% гальмує ріст комірок, а менше 0,2 ат.% - пришвидшує його. В даній же роботі показано (табл. 3), що олово вже за 0,3 ат.% гальмує комірковий розпад. Таким чином можна зробити висновок, що в межах 0,2-0,3 ат.% олово змінює знак впливу на величину ν в сплавах мідь-титан. Зауважимо, що інші горофільні домішки, за відповідних співвідношень C_2 та C_3 , мають за низьких концентрацій пришвидшувати КР і сповільнювати його за вищого вмісту.

Цікаво й те, що горофільна домішка може сповільнювати ν не лише силою домішкового гальмування, а ще й протидією утворенню сегрегацій основного легуючого елементу. Це відбувається лише за умови виконання нерівності. В сплаві Cu-4,35 ат.%Ti даній нерівності відповідає узагальнений статистичний момент m_s цирконію, який найбільше гальмує ріст комірок.

Висновки

1. Досліджено вплив домішок третього елемента (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn та Zr) на кінетику коміркового розпаду в сплаві міді з 4,35 ат.% титану за температури 873 К.

2. Показано, що нікель та індій прискорюють ріст комірок, а решта гальмує його.

Характер впливу легування досліджуваного сплаву на кінетику коміркового розпаду проаналізовано на основі теоретичних уявлень щодо узагальненого статистичного моменту атомів складових елементів сплаву.

Подяки

Робота підтримана Міністерством освіти і науки України.

Література

1. Лариков Л. Н. Вопросы физики металлов и металловедения. – Киев: Изд. АН УССР, 1959. – 121 с.
2. Лариков Л. Н., Белякова М. Н., Бейер Б., Виттинг И., Раттке Р., Шматко О. А. Проблемы физики твердого тела и материаловедения. – Труды симпозиума, проведенного Академиями наук СССР и ГДР. – Москва: Наука, 1976 – 159 с.
3. Лариков Л. Н., Шматко О. А. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 224 с.
4. Суховаров В. Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах. – Новосибирск: Наука, 1983. – 176 с.
5. Zięba P. Local Characterization of Chemistry and Kinetics in Discontinuous Solid State Reactions – Cracow: Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Material Science, 2001. – 276 p.
6. Kirchheim R. // Acta Mater. – 2002. – V.50. – P. 413-419.
7. Darling K.A., van Leeuwen B.K., Koch C.C., Scattergood R.O. // Mater. Sci. Eng., A – 2010. – V.527. – P. 3572–3580.
8. Lejček P. Grain Boundary Segregation in Metals. – Springer: Heidelberg, Germany, 2010.
9. Aaronson H. I., Liu Y. C. On the Turnbull and the Cahn Theories of the Cellular Reaction // Scr. Met. – 1968. – V. 2, No1. – P.1.

10. Задумкин С. Н. К теории поверхностного натяжения металлов // Ж.физ.химии – 1953. –Т.27, № 4. – С.502-504.
11. Корольков А. М. Поверхностное натяжение алюминия и его сплавов // Изв. АН СССР, Отд. техн. н. – 1956. – №2. – С. 35.
12. Чувильдеев В. Н. Микромеханизм зернограничной самодиффузии в металлах. I. Свободный объем, энергия и энтропия // ФММ. – 1996. –Вип. 81, №2. – С. 5, Вып. 81, №4. – С. 53.
13. Чувильдеев В. Н. Микромеханизм зернограничной самодиффузии в металлах. II. Модель самодиффузии в границах // ФММ. – 1996. – Вып. 81, № 5. – С. 5.
14. Смирнова Е. С., Чувильдеев В. Н. Влияние малых концентраций примеси на диффузионные свойства границ зерен // ФММ. – 1999. – Вып. 88. – С. 74-79.
15. Шульце Г. Металлофизика. – Москва: Мир, 1971. – 347 р.
16. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 1-2. – Москва: Металлургиздат, 1962. – 1188 с.
17. Metals Handbook. Metallography, Structures and Phase Diagrams. – Ohio Metals Park: ASM, 1973. – 457 р.
18. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник. – Москва: Металлургия, 1980. – 445 с.
19. Панин В. Е., Жоровков М. Ф., Наумов И. И., Чулков Е. В., Псахье С. Г. Материалы I Всесоюзной школы по диаграммам состояния в материаловедении // Киев: Казивели, 1978. – 144 с.
20. Лариков Л. Н., Шматко О. А. О влиянии концентрации избыточных вакансий на диффузию по границам зерен // Металлофизика. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 63.
21. Knodle W. C., Koehler J. // J. Nucl. Mater. – 1978. – V. 69, No 1-2. – С. 620.
22. Тхагапсоев Х. Г. Металлофизика. – Киев: АН УССР, 1983. – № 4012-83. – С. 15.
23. Тхагапсоев Х. Г. Металлы. – Изв. АН СССР, 1984 – № 2. – С. 143.
24. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. – Киев: Наукова думка, 1971. – 451 с.
25. Рахштадт А. Г., Ховова О. М., Беляева В. А. // ФММ. – 1981. – Вып. 52., № 5. – С. 1017.
26. Елсукова Т. Ф., Афанасьев Н. И., Мацкевич Н. Т. // III Всесоюзное совещание по старению сплавов «Атомно-кристаллическая структура начальных стадий старения в металлических сплавах» / Свердловск, 26 февраля-2 марта 1979 г./: Тез. докл., 31. – Свердловск: ИФМ УНЦ АН СССР, 1979.
27. Афанасьев Н. И., Елсукова Т.Ф. Влияние примесей на скорость прерывистого распада сплавов свинец-олово // ФММ. – 1984. – Вып. 57, № 1. – С. 96-101.
28. Задумкин С. Н. Статистический обобщенный момент ВК Семенченко и поверхностная активность металлов // ЖНХ. – 1960. – Вып. 5, № 8. – С. 1892.
29. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – Москва: Госиздат, 1957. – 491 с.
30. Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применения. – Москва: ИЛ, 1951. – 398 с.

Аннотация. *Т.С. Гаценко, Ю.О. Ляшенко, О.А. Шматко. Влияние третьего элемента на скорость ячеистого распада в сплаве Cu-4,35 ат. %Ti. Исследовано влияние легирования третьим элементом (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn та Zr) на скорость протекания ячеистого распада в сплаве меди с 4,35 ат. % титана при температуре 873 К. Показано, что только никель и индий ускоряют его, тогда как остальные тормозят. Проанализовано величины обобщающего статистического момента m_s и их разница между третьим легирующим элементом и металлом-основой ($m_{s3} - m_{sCu}$) в сплаве Cu-4,35 ат. %Ti на параметры ячеистого распада.*

Ключевые слова: ячеистый распад, легирование, примеси, статистический обобщенный момент атома, коэффициент диффузии.

Summary. *T.S. Gatsenko, Yu. O. Lyashenko, O.A. Shmatko. The influence of alloying a third element on the rate of the cellular precipitation in the Cu-4,35 at.%Ti alloy. The influence of alloying a third element (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn and Zr) on the rate of the cellular precipitation in the alloy of copper with 4.35 at.% titanium at the temperature of 873 K was investigated. It is shown that a nickel and indium increase the cellular precipitation, while the others decrease. The values of generalized statistical moment m_s and difference $(m_{s3} - m_{sCu})$ for different alloyed elements in the alloy Cu-4,35 at.%Ti was analyzed.*

Keywords: cellular precipitation, alloying, impurities, generalized statistical moment, diffusion coefficient.

Одержано редакцією 15/07/2013

Прийнято до друку 01/08/2013

УДК 539.219.3

PACS 66.30.Ny

Ю.О. Ляшенко

АНАЛІЗ КРИТЕРІЇВ ПРИГНІЧЕННЯ РОСТУ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ni-Si та Co-Si

У роботі розглянуто кінетичний та термодинамічний критерії пригнічення росту бінарних фаз в дифузійній зоні між чистими компонентами. Кінетичний критерій оснований на рівняннях балансу потоків компонентів. Термодинамічний критерій оснований на використанні принципу максимальності швидкості вивільнення вільної енергії. На прикладі системи Ni-Si показано, що термодинамічний критерій приводить до більших значень критичної товщини фази, що пригнічує ріст досліджуваної фази. Результати розрахунків для системи Ni-Si на основі термодинамічного критерію вказують на те, що на початковій стадії дифузійної взаємодії вигідним є ріст фази Ni_2Si . Використання розробленого модельного підходу для системи Co-Si вказує на приблизно однакову вигідність росту або фази Co Si або двох фаз $Co_2Si + Co Si$ в дифузійній зоні на початковій стадії дифузійної взаємодії. Результати розрахунків відповідають експериментальним даним.

Ключові слова: взаємна дифузія, конкуренція росту фаз, швидкість вивільнення вільної енергії, виробництво ентропії, проміжні фази.

Вступ

Проблема послідовності і конкурентного росту проміжних фаз дотепер не має повного загальноприйнятого розв'язку. У роботі розглянуто застосування принципу максимальності швидкості вивільнення потенціалу Гіббса в задачі пошуку критерію вибору першої фази і критерію початку зростання другої фази при реакційній дифузії в бінарних металевих системах. Особливості твердофазних реакцій на міжфазних поверхнях між плівкою металу та підкладкою (наприклад, Si) спричиняють певну послідовність утворення та росту фаз, відсутність в дифузійній зоні деяких фаз, що присутні на рівноважній діаграмі стану, та можливість утворення метастабільних фаз, відсутніх на такій діаграмі [1–3]. Частіше за все, результатом початкової стадії твердофазних реакцій є утворення в дифузійній зоні однієї з проміжних фаз в вигляді тонкого прошарку.

У роботі проаналізовано особливості фазоутворення в бінарних металевих системах з конкурентним утворенням проміжних фаз в результаті дифузійної взаємодії на прикладі модельних систем Ni-Si та Co-Si. Існуючий кінетичний аналіз дифузійної взаємодії фаз [3–5] показує, що тільки після досягнення переважаючою фазою деякої критичної товщини, швидкість росту зародка пригніченої фази стає додатною. Тим самим був сформульований кінетичний критерій початку росту пригніченої фази. Однак, там же показано, що утворення другої фази призводить до значної втрати швидкості росту першої фази (через зменшення стимулу перетворення) і при цьому друга фаза ще не може рости досить швидко. В результаті аналізу встановлено, що потрібен додатковий час (і додаткове зростання переважаючої фази), щоб досягти термодинамічної вигідності росу двох фаз у порівнянні з ростом однієї фази. Перехід до режиму, при якому швидкість вивільнення вільної енергії максимальна серед можливих альтернативних варіантів, можна назвати термодинамічним критерієм стійкості режиму. Після такої термодинамічної втрати стійкості старого режиму система зможе ще з більшою швидкістю, ніж перед цим, знижувати свій потенціал Гіббса, тобто рухатися до стану рівноваги.

Отже, слід вважати потрібним описати теоретичний підхід, що дозволяє розв'язувати проблеми послідовності і конкурентного росту фаз в дифузійній зоні з загальних термодинамічних міркувань на основі принципу максимальності продукування ентропії. Кінетичний критерій будується на аналізі рівнянь балансу потоків компонентів на рухомих міжфазних межах. Термодинамічний критерій полягає у використанні принципу максимальності продукування ентропії або ж швидкості розсіяння вільної енергії.

Критерій вибору першої фази за реакційної дифузії

Процес утворення і росту фаз, що спостерігається у дифузійній зоні за взаємної дифузії в бінарній металевій системі часто відрізняється від ідеальної ситуації, коли усі фази, наявні на діаграмі стану за даної температури, з'являються в дифузійній зоні і ростуть за параболічним законом. Наприклад, в ході нанесення тонкої плівки нікелю на кремній і її відпалу процес повного розчинення настільки тривалий, що у практичному плані остаточним результатом даної реакції можна вважати утворення дисиліцида нікелю $NiSi_2$. Але в ході твердофазних реакцій спочатку утворюється фаза Ni_2Si , яка після вичерпання чистого нікелю сама стає матеріалом для утворення нової фази $NiSi$, що своєю чергою, вичерпавши фазу Ni_2Si , продукує дисиліцид [3–8].

Тому, є логічним відшукати можливість пояснити ці особливості з загальних термодинамічних міркувань, без додаткових припущень про механізми зародкоутворення або перехід атомами міжфазної межі [3, 5, 11].

Розглянемо твердофазну реакцію між двома взаємно майже нерозчинними матеріалами А і В, в ході якої виникає і росте одна або декілька проміжних фаз. Якщо з якихось причин, на певній стадії процесу росте прошарок лише однієї проміжної фази „і”, із середньою концентрацією (мольною часткою) компонента В $\bar{c}_B = \bar{c}_i$, то швидкість зростання товщини ΔX_i визначається добутком середнього коефіцієнта взаємної дифузії в цій фазі $\bar{D}_i$ і ширини інтервалу гомогенності фази Δc_i [3, 5]:

$$\frac{d\Delta X_i}{dt} = \frac{1}{c_i(1-c_i)} \frac{\bar{D}_i \Delta c_i}{\Delta X_i + \lambda_i}. \quad (1)$$

Тут λ_i – характерна довжина, зв'язана зі скінченною швидкістю реакції в міжфазній межі, $\bar{D}_i = \frac{1}{\Delta c_i} \int_{\Delta c_i} \tilde{D}(c) dc$. При цьому добуток $\bar{D}_i \Delta c_i$ дорівнює інтегралові

від коефіцієнта взаємної дифузії по інтервалу гомогенності $\int_{\Delta c_i} \tilde{D}(c) dc$, званому інтегральним коефіцієнтом Вагнера. Якщо товщина фази доволі велика $\Delta X_i \gg \lambda_i$, то ріст прошарку фази стає параболічним:

$$\Delta X_i \cong \sqrt{\frac{2\bar{D}_i \Delta c_i}{c_i(1-c_i)}} t. \quad (2)$$

Інтегральний коефіцієнт Вагнера $\bar{D}_i \Delta c_i$ можна перетворити, використовуючи співвідношення Даркена, яке виражає коефіцієнт взаємної дифузії в бінарній системі через коефіцієнти дифузії мічених атомів компонентів і через другу похідну від потенціалу Гіббса по концентрації [3]:

$$\int_{\Delta c_i} \tilde{D}(c) dc = \bar{D}_i^* \frac{\Delta g_i(A+B \rightarrow i)}{kT}. \quad (3)$$

Тут $\bar{D}_i^*$ – усереднений по фазі коефіцієнт дифузії мічених атомів $\bar{D}_i^* \equiv c_i \bar{D}_A^* + (1-c_i) \bar{D}_B^*$, $\Delta g_i(i+1, i-1 \rightarrow i)$ – термодинамічний стимул (на один атом) утворення фази „і” із сусідніх фаз.

Швидкість росту єдиної проміжної фази визначається лише рухливістю атомів у ній і термодинамічним стимулом її утворення. При цьому швидкість розсіяння вільної енергії Гіббса на одиницю площі прошарку визначається як [3]

$$-\frac{dG}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta X_i}{\Omega} \Delta g_i \right) = \frac{1}{\Omega} \frac{\bar{D}_i^* (\Delta g_i)^2}{c_i(1-c_i) \Delta X_i} = \frac{1}{\Omega} \sqrt{\frac{\bar{D}_i^* (\Delta g_i)^3}{2c_i(1-c_i)}}. \quad (4)$$

Так, за росту лише одної фази, перша фаза, що утвориться в дифузійній зоні, має характеризуватися максимальним добутком рухливості і куба вільної енергії утворення.

Для аналізу опишемо ситуацію, коли в бінарній системі можливе утворення двох фаз із середніми концентраціями $c_1 = 1/3, c_2 = 2/3$, зі стимулами $\Delta g_1(A, B \rightarrow 1)$ і $\Delta g_2(A, B \rightarrow 2)$ утворення фаз 1 і 2 із чистих А(0) і В(3) [3] (див. рис. 1).

Далі опишемо критерії початку росту фази 1, яка пригнічується фазою 2 на основі кінетичного підходу [1-4, 10] та з використанням критерію максимальності продукування ентропії [3, 5]. Будемо використовувати наступні співвідношення між потенціалами Гіббса фаз (див. рис. 1, де i – номер фази):

$$g_0 = 0, \quad g_1 = -\Delta g_{01}, \quad g_2 = -\Delta g_{23}, \quad g_3 = 0, \quad g_1 - g_2 = -\Delta g_{12},$$

$$\Delta g_{23} = \Delta g_{01} - \Delta g_{12} = \Delta g_{01}(1 - \lambda), \quad (5)$$

$$\text{де } \lambda = \frac{\Delta g_{12}}{\Delta g_{01}}.$$

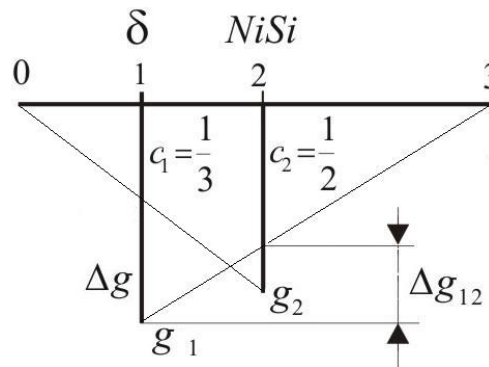


Рис. 1. Схема фазоутворення і стимули реакції.

Рівняння для швидкості росту фаз 1 і 2 у досліджуваній дифузійній задачі мають вигляд [5]:

$$\begin{cases} \left(\frac{d\Delta X_1}{dt} \right)^* = \frac{1}{c_2 - c_1} \left(\frac{c_2}{c_1} \frac{\bar{D}_1 \Delta c_1^*}{\Delta X_1} - \frac{\bar{D}_2 \Delta c_2^*}{\Delta X_2} \right) \\ \left(\frac{d\Delta X_2}{dt} \right)^* = \frac{1}{c_2 - c_1} \left(-\frac{\bar{D}_1 \Delta c_1^*}{\Delta X_1} + \frac{1 - c_1}{1 - c_2} \frac{\bar{D}_2 \Delta c_2^*}{\Delta X_2} \right) \end{cases} \quad (6)$$

Умови росту фази 1 і пригнічення фази 2 мають вигляд:

$$\left. \frac{d\Delta X_1}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0 \quad \text{і} \quad \left. \frac{d\Delta X_2}{dt} \right|_{l_{cr}} < 0, \quad (7)$$

де l_{cr} – критичний розмір зародків фаз. Згідно [1-4, 9] фаза 2 пригнічується фазою 1, яка росте, і її ріст може початися тільки тоді, коли фаза 1 досягне товщини

$$\Delta X_1|^{GG} = \frac{1 - c_2}{1 - c_1} \frac{\bar{D}_1 \Delta c_1^*}{\bar{D}_2 \Delta c_2^*} l_{cr} = \frac{1 - c_2}{1 - c_1} \frac{\bar{D}_1^*}{\bar{D}_2^*} \frac{l_{cr}}{(1 - \lambda)}. \quad (8)$$

що дозволяє визначити критичну товщину фази 1, після досягнення якої стає кінетично можливим ріст фази 2. В приведеному тут описанні фазоутворення в дифузійній зоні між фазою 1 і чистим В потрібна наявність суцільного прошарку зародків фази 2.

В другому випадку, розглянемо виконання умови пригнічення росту фази 2, використовуючи критерій максимальності швидкості розсіяння вільної енергії [3, 5]. Запишемо вираз для швидкості розсіяння вільної енергії за росту проміжної фази 1 і наявності зародків фази 2 у дифузійній зоні:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dG}{dt} \right)^* &= \Delta g_{01} \left(\frac{d\Delta X_1}{dt} \right)^* + \Delta g_{23} \left(\frac{d\Delta X_2}{dt} \right)^* = \\ &= \frac{\Delta g_{01}}{c_2 - c_1} \left[\left(\frac{c_2}{c_1} \frac{\bar{D}_1 \Delta c_1^*}{\Delta X_1} - \frac{\bar{D}_1 \Delta c_2^*}{l_{cr}} \right) + (1 - \lambda) \left(-\frac{\bar{D}_1 \Delta c_1^*}{\Delta X_1} + \frac{1 - c_1}{1 - c_2} \frac{\bar{D}_2 \Delta c_2^*}{l_{cr}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Аналогічно, вираз для швидкості розсіяння вільної енергії в ході росту проміжної фази 1 без наявності зародків фази 2 у дифузійній зоні має вигляд:

$$-\left(\frac{dG}{dt}\right) = \Delta g_{01} \frac{\bar{D}_1 \Delta c_1}{\Delta X_1} \frac{1}{c_1(1-c_1)}. \quad (10)$$

Припустимо, що фаза 2 починає рости в тому випадку, коли присутність зародків, які ростуть, приводить до виконання співвідношення:

$$-\left(\frac{dG}{dt}\right)^* \geq -\left(\frac{dG}{dt}\right). \quad (11)$$

У цьому випадку критична товщина фази 1, за досягнення якої стає вигідним ріст фази 2, визначається зі співвідношення:

$$\Delta X_1 \Big|_{\frac{dG}{dt}} = \frac{\bar{D}_1^*}{D_2^*} \frac{(1-c_2)((c_2-c_1)^2 - (1-c_1)(c_2 - (1-\lambda)c_1)^2)}{c_1 c_2 (1-c_1)(c_2 - c_1 - (1-c_1)\lambda)^2} l_{cr}. \quad (12)$$

Результати

Спочатку проведемо аналіз послідовності росту фаз в системі Ni-Si за умови, що фаза 2 починає рости в дифузійній зоні після досягнення певної критичної товщини фази 1. Аналіз побудуємо за використання даних експериментальних досліджень фазоутворення в системі Ni-Si за температури 1133 K °C після 24 годин відпалу [7] (див. рис 2а).

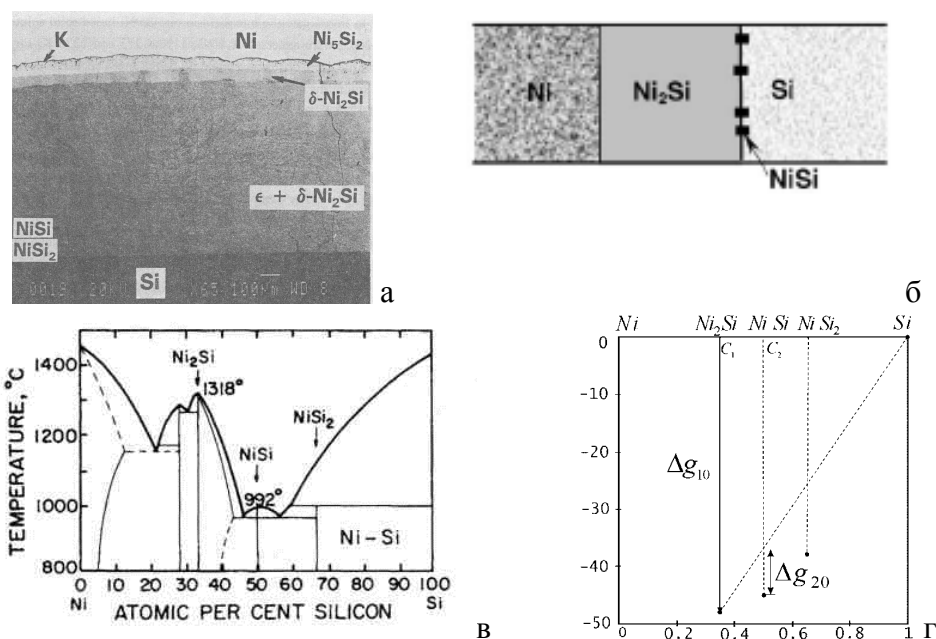


Рис. 2. (а) – зображення зони росту фаз у системі NiSi [7]; (б) – схема фазоутворення; (в) – діаграма стану NiSi [7]; (г) – термодинамічні стимули реакції.

Таблиця 1

Параметри системи Ni-Si [7]

	Δg_i , кДж/моль	$V_m \times 10^6$, м ³ /моль	$D_{int} \times 10^{14}$, м ² /с	$D_i^* \times 10^{12}$, м ² /с	c_i
Ni ₅ Si ₂	-39,8	6,63	5,8	2,9	2/7
δ-Ni ₂ Si	-41,8	6,588	7,6	7,3	1/3
NiSi	-41,0	7,317	0,5	0,3	1/2

Проведені на основі даних таблиці 1 розрахунки для системи NiSi свідчать про те, що за зростання товщини фази до значення (8) $\Delta_1 y \Big|^{GG} = 67 \text{ } l_{cr}$ спочатку настає кінетична можливість росту фази 2, але термодинамічно ріст фази 2 стає вигідним лише за досягнення товщини фази 1, визначеної з виразу (12) $\Delta y_1 \Big|^{dG} = 244 \text{ } l_{cr}$.

Наступним кроком дослідження стало визначення того чи ріст одної з фаз, чи одночасний ріст певної комбінації двох фаз є вигідним з точки зору термодинамічного критерію, що заснований на принципі максимальності швидкості вивільнення вільної енергії. Швидкість вивільнення вільної енергії за одночасного росту двох фаз в дифузійній зоні задається виразом

$$-\frac{dG_{12}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta X_1}{\Omega_1} \Delta g_1 + \frac{\Delta X_2}{\Omega_2} \Delta g_2 \right) = \frac{1}{2\sqrt{t}} \left(\frac{k_1 \Delta g_1}{\Omega_1} + \frac{k_2 \Delta g_2}{\Omega_2} \right), \quad (13)$$

$$\text{де } k_1 = \sqrt{\frac{2c_2}{c_1(c_2 - c_1)} \left[D_1 - \frac{2D_1D_2}{D_2 - D_1 \pm \sqrt{D}} \right]}, \quad k_2 = \sqrt{\frac{2}{c_2 - c_1} \left[-\frac{c_1}{2c_2} (D_2 - D_1 \pm \sqrt{D}) + \frac{1 - c_1}{1 - c_2} D_2 \right]},$$

$$D = (D_2 - D_1)^2 + 4 \frac{c_2}{c_1} \frac{1 - c_1}{1 - c_2} D_1 D_2.$$

Таблиця 2

Розраховані швидкості вивільнення вільної енергії в системі Ni-Si

	Ni ₅ Si ₂	Ni ₂ Si	NiSi
Ni ₅ Si ₂	3,2·10 ¹⁰ (IV)	4,625·10 ¹⁰ (II)	2,79·10 ¹⁰ (V)
Ni ₂ Si		5,26·10 ¹⁰ (I)	4,44·10 ¹⁰ (III)
NiSi			8,17·10 ⁹ (VI)

З результатів розрахунків, що проведені для системи Ni-Si та представлені в таблиці 2, видно, що на початкових стадіях росту проміжних фаз в дифузійній зоні за температури 1123 К згідно термодинамічного критерію вигідним є ріст фази Ni₂Si. Менш термодинамічно вигідними є ріст двох комбінацій фаз Ni₅Si₂ + Ni₂Si та Ni₂Si + NiSi. Інші варіанти самостійно зростаючих фаз та їх подвійних комбінацій приводять до менших швидкостей вивільнення потенціалу Гіббса, тому є менш вигідними.

Наступний аналіз проведемо для системи Co-Si за використання даних експериментальних досліджень [12] фазутворення за температури 1373 К після 100 годин відпалу (див. рис 3а).

З результатів розрахунків, що проведені для системи Co-Si та представлені в таблиці 4, видно, що в дифузійній зоні за температури 1373 К згідно термодинамічного критерію приблизно однакову вигідність мають режими як росту одної фази CoSi, так і одночасного росту двох фаз Co₂Si + CoSi. Менш термодинамічно вигідними є ріст комбінації фаз CoSi + CoSi₂. Інші варіанти одиночно зростаючих фаз та їх подвійних комбінацій є менш вигідними на основі введеного нами критерію.

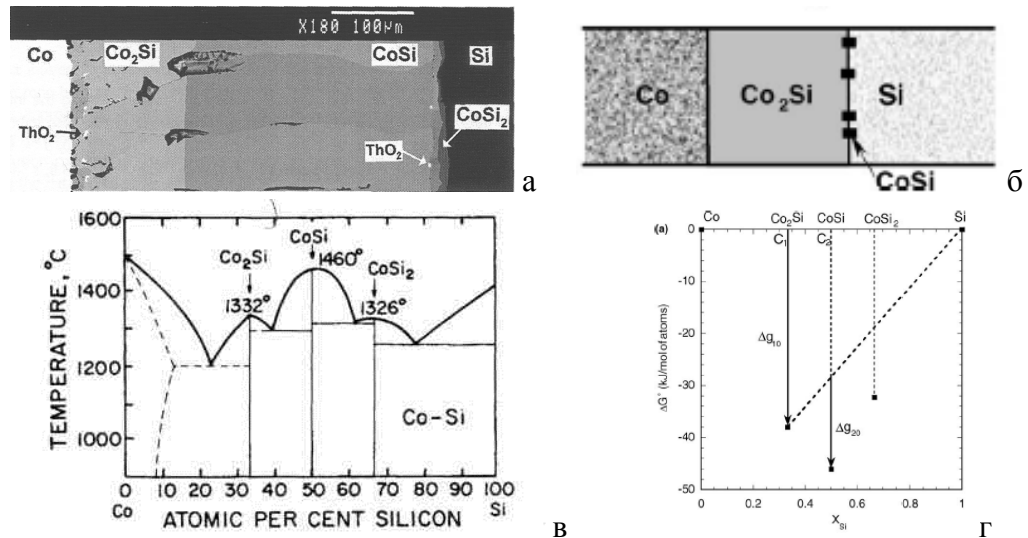


Рис. 3. (а) – зображення зони росту фаз у системі CoSi [12]; (б) – схема фазоутворення; (в) – діаграма стану CoSi [12]; (г) – термодинамічні стимули реакції.

Таблиця 3

Параметри системи Co-Si [12, 13]

	Δg_i , кДж/моль	$V_m \times 10^6$, м ³ /моль	$D_{int} \times 10^{14}$, м ² /с	$D^*_i \times 10^{12}$, м ² /с	c_i
Co ₂ Si	-38	6,56	1,5	0,9	1/3
CoSi	-44,7	6,6	4,6	1,63	1/2
CoSi ₂	-32,6	7,75	0,77	1,38	2/3

Таблиця 4

Розраховані швидкості пониження вільної енергії в системі Co-Si

	Co ₂ Si	CoSi	CoSi ₂
Co ₂ Si	$1,62 \cdot 10^{10}$ (V)	$2,58 \cdot 10^{10}$ (I-II)	$1,97 \cdot 10^{10}$ (IV)
CoSi		$2,58 \cdot 10^{10}$ (I-II)	$2,52 \cdot 10^{10}$ (III)
CoSi ₂			$1,34 \cdot 10^{10}$ (VI)

Висновки

Виконано аналіз особливостей фазоутворення в результаті дифузійної взаємодії з конкурентним формуванням проміжних фаз в системах Ni-Si та Co-Si. Модельними розрахунками показано, що в процесі фазоутворення в модельній системі Ni-Si за зростання прошарку фази Ni₂Si до певної товщини, яка задається виразом (8), спочатку настає кінетична можливість росту фази NiSi₂, але термодинамічно ріст фази NiSi₂ стає вигідним лише за досягнення товщини фази Ni₂Si, визначеної з термодинамічного критерію, що задається виразом (12).

В додатковому аналізі початкового росту одної фази або одночасного росту двох фаз встановлено, що для системи Ni-Si вигідним є ріст одної фази Ni_2Si , а не інших фаз чи їх подвійних комбінацій, що відповідає експериментальним дослідженням [7]. Розрахунки для системи Co-Si вказують на приблизно однакову вигідність росту або фази Co Si або двох фаз $\text{Co}_2\text{Si} + \text{Co Si}$ в дифузійній зоні на початковій стадії дифузійної взаємодії. Результати експериментальних досліджень [12] системи Co Si якраз вказують на одночасний ріст двох фаз $\text{Co}_2\text{Si} + \text{Co Si}$.

Подяки

Автор вдячний проф. А.М. Гусаку за обговорення результатів роботи.

Робота підтримана Міністерством освіти і науки України.

Література

1. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – Москва: Наука, 1981. – 352 с.
2. Гусак А. М., Богатырев А. О., Запорожец Т. В., Ковальчук А. А., Корниенко С. В., Луценко Г. В., Ляшенко Ю. А., Ширинян А. С. Модели твердофазных реакций. – Черкассы: Черкасский национальный университет, 2004. – 315с.
3. Gusak A. M., Lyashenko Yu. A., Kornienko S. V., Zaporozhets T. V., Pasichnyu M. O., Shirinyan A. S. Diffusion-Controlled Solid State Reactions – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010. – 498 p.
4. Гусак А. М., Гуров К. П. Кинетика фазообразования в диффузионной зоне при взаимной диффузии // ФММ. – 1982. – Т.53, Вып. 5. – С.842-847, 848-851.
5. Гусак А. М., Ляшенко Ю. А. Принцип максимальности производства энтропии при выборе пути эволюции диффузионно-взаимодействующих систем// Журнал функциональных материалов. – 2007. – Т.1, №5. – С. 170-180, №6. – С. 210-214, №7. – С. 250-257.
6. Tu K. N. Electronic thin-films reliability. – New York: Cambridge University, 2011. – 412 p.
7. Gulpen I. Reactive Phase Formation in the Ni-Si System, Ph. D. thesis // Eindhoven: Eindhoven University of Tehnology, 1996. – 106 p.
8. Gulpen I., Kodentsov A., van Loo F. Growth of Silicides in Ni-Si and Ni-SiC Bulk Diffusion Couples // Z. Metallkd. – 1995. – V. 86. – P. 530-539.
9. Lavoie C., d’Heurle F. M., Detavernier C., Cabral C. Towards Implementation of Nickel Silicide Process for CMOS Technologies // Microelectronic Engineering. – 2003. – V. 70. – P. 144-157.
10. Гуров К. П., Гусак А. М. Об инкубационном периоде образования промежуточных фаз // Известия АН СССР. Металлы. – 1990. – № 1. – С. 163-165.
11. Lyashenko Yu. O. Suppression Criterion of the Phase Growth Based on Extremal Principles of Nonequilibrium Thermodynamics // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – V. 277. – P. 35-42.
12. Paul A. The Kirkendall Effect in Solid State Diffusion, Ph. D. thesis // Eindhoven: Eindhoven University of Tehnology, 2004. – 155 p.
13. Tu K. N., Ottaviani G., Thompson R. D. Thermal Stability and Growth Kinetics of Co_2Si and CoSi in Thin-Film Reactions // J. Appl. Phys. – 1982. – V. 53. – P. 4406-4410.

Аннотация. Ю.А. Ляшенко. Анализ критериев подавления роста фаз в системах Ni-Si и Co-Si. В работе рассмотрены кинетический и термодинамический

критерии подавления роста бинарных фаз в диффузионной зоне между чистыми компонентами. Кинетический критерий основан на уравнениях баланса потоков компонентов. Термодинамический критерий основан на использовании принципа максимальной скорости высвобождения свободной энергии. На примере системы Ni - Si показано, что термодинамический критерий приводит к большим значениям критической толщины фазы, которая подавляет рост исследуемой фазы. Результаты расчетов для системы Ni-Si на основе термодинамического критерия указывают на то, что на начальной стадии диффузионного взаимодействия выгодным является рост фазы Ni_2Si . Использование разработанного модельного подхода для системы Co-Si указывает на примерно одинаковую выгодность роста или фазы Co Si, или двух фаз $Co_2Si + Co Si$ в диффузионной зоне на начальной стадии диффузионного взаимодействия. Результаты расчетов соответствуют экспериментальным данным.

Ключевые слова: взаимная диффузия, конкуренция фаз, скорость высвобождения свободной энергии, производство энтропии, промежуточные фазы.

Summary. Yu.O. Lyashenko. Analysis of phase growth suppression criteria in Ni-Si and Co-Si systems. We considered the kinetic and thermodynamic criteria of suppression of the binary phase growth in the diffusion zone between the pure components. The kinetic criterion is based on the flux balance equation. The thermodynamic criterion is based on the principle of maximum of the free energy release rate. The Ni-Si system was taken as a first example to demonstrate that a thermodynamic criterion leads to the bigger values of the critical thickness. In its turn the suppression of the phase growth emerges. The results of the calculations show that the growth of Ni_2Sn phase is more efficient in the initial diffusion interaction. The use of approach of the developed model in the Co-Si system reveals the equal efficiency of either of Co Si phase growth either of Co_2Si phase and Co Si phase growth combination in the diffusion zone in the initial stage of diffusion reaction. Results of calculations well fit the experimental data.

Keywords: interdiffusion, phase growth competition, free energy release rate, entropy production, intermetallic phases

Т.В. Запорожець

ПРО ЗАСТОСОВНІСТЬ КОНТИНУАЛЬНОГО ПІДХОДУ ДО ОПИСУ ЕВОЛЮЦІЇ ПОРОЖНИСТИХ НАНОЧАСТИНОК

Проаналізовано прояви нестійкості порожнистих наночастинок сферичної і циліндричної форми у тривимірній атомістичній Монте–Карло–моделі. Продемонстровано нестійкість Плато–Релея для видовжених пор. Запропоновано критерій переходу від атомістичного до феноменологічного опису з континуальним просторовим наближенням (без урахування фасетування поверхні) у випадку центральносиметричного пороутворення.

Ключові слова: пороутворення, наночастинки, ефект Гіббса–Томсона, вакансії, нестійкість.

Вступ

У 2004 році групою дослідників Berkeley Lab (США) експериментально перевідкрито утворення пор на нанорівні у результаті різної рухливості компонентів бінарної дифузійної пари з радіальною симетрією типу «ядро/оболонка» [1] (на мікронному рівні подібні результати одержано у сімдесятих роках Алдінгером (F. Aldinger) [2] і Я. Є. Гегузінім [3]). Явище утворення пор у таких умовах було пояснено самими експериментаторами-відкривачами, щоправда за підказки проф. Гёзеле (U. Gösele), ефектом Кіркендаллового пороутворення: внаслідок градієнту хімпотенціалів при умові різної рухливості компонентів виникає компенсуючий вакансійний потік всередину радіально симетричної системи, а вакансійне пересичення призводить до виникнення пор. Насправді виникнення вакансійного потоку може зумовити три ефекти Кіркендалла: 1) Кіркендаллів зсув при наявності й ефективній роботі вакансійних стоків (як правило, дислокацій); 2) Кіркендаллове пороутворення (на пострадянському просторі – ефект Френкеля), коли при неефективній роботі стоків мусять утворюватися пори; 3) обернений ефект Кіркендалла, коли при різній рухливості компонентів у випадку їх співнаправлених потоків швидший компонент буде намагатися випередити повільний, у результаті чого, по-перше, виникає сегрегація швидкого компонента на внутрішній поверхні оболонки; по-друге, зменшується вакансійний потік внаслідок виникнення додаткового градієнта концентрацій основних компонентів (що при цьому допомагає системі не вийти з інтервалу гомогенності).

За останні десять років проведено велику кількість експериментів з дослідження пороутворення у частинках «ядро/оболонка» з різним хімічним складом, видом радіальної симетрії (сферичні, циліндричні), при різних розмірах, середніх концентраціях, зовнішніх умовах (температурах, тисках) [4-11]. Також було отримано теоретично спрогнозовану нестійкість порожнистих нанооболонок [12] – внутрішня поверхня пори збільшує енергію системи [13,14], а причиною стягування оболонки і зникнення пори є різні кривини внутрішньої і зовнішньої поверхонь, що зумовлює відмінні рівноважні концентрації вакансій, вирівнювання яких забезпечується вакансійним потоком назовні оболонки (ефект Гіббса–Томсона) [15].

Одночасно було створено ряд теоретичних моделей для визначення рушійних сил і механізмів спостережуваних явищ, а також прогнозування поведінки порожнистих наночастинок. В основу теоретичного опису було покладено класичні рівняння дифузії, феноменологічні дифузійні коефіцієнти та представлення кривини поверхні у континуальному наближенні через поверхневий натяг. Однак при цьому враховувалися

можливі прояви нанорозмірних ефектів і відхилення від загальноприйнятих підходів стандартної дифузійної теорії (потоншення фазових прошарків, велика кривина поверхонь і міжфазних інтерфейсів, швидкий перерозподіл концентраційних полів можуть змінювати термодинаміку утворення як точкових дефектів, так і зародків фаз, створювати різкі концентраційні градієнти, впливати на закони росту фаз, спричинювати зміну рівноважних концентрацій точкових дефектів і розподілу дислокацій) [15-19]. Зокрема, у теоретичних моделях пороутворення у системі «ядро/оболонка» ми нехтуємо прямим ефектом Кіркендалла через малу ефективність джерел/стоків вакансій та обмежені можливості течії решітки і основним ефектом вважаємо пороутворення (ефект Френкеля). Крім того, провівши моделювання з різними наближеннями, ми переконалися, що ієрархія часових масштабів дозволяє використовувати стаціонарне наближення для вакансійної підсистеми і вимагає урахування нестаціонарності потоків атомних компонентів у випадку твердих розчинів.

Використання аналітичного підходу вимагало у просторових масштабах, окрім нехтування течією решітки, використовувати континуальне наближення для потоків компонентів і кривини поверхні. Коректність такого припущення у надто малих частинках і при малих розмірах пор є сумнівною. Крім того, для реалізації феноменологічних схем у рамках центральносиметричної моделі необхідна наявність малої центральносиметричної пори з самого початку еволюції (тобто минаючи стадію зародкоутворення пори), хоч термодинамічні оцінки показують, що стадія зародкоутворення є надзвичайно швидкою порівняно з часом росту пори, тому нею можна нехтувати [18]. Більше того, в експериментах при збільшенні розміру частинки і/або рості температури спостерігається перехід від центральносиметричного утворення єдиної пори до множинного зародження і росту багатьох пор на внутрішньому інтерфейсі новоутвореного прошарку твердого розчину або впорядкованої сполуки (рис. 1а) і навіть рекурсивного пороутворення однієї пори в іншій (рис. 1б). Використання місткової моделі Гёзеле дозволяє частково подолати цю проблему і створити феноменологічні моделі для оцінки ефективності й стійкості пороутворення в континуальному наближенні, але без урахування форми пор, їх розміру і кількості.

Очевидно, що внаслідок термодинамічно полегшених шляхів мінімізації поверхневої енергії у нанооб'єктах можлива перебудова поверхні на атомному рівні, що може призводити до фасетування поверхні (зникнення кінків і утворення плоскої грані поверхні зменшує конфігураційну ентропію і збільшує вільну енергію поверхні [20]), проривання тонких прошарків оболонки, розділення видовжених включень (подібно до нестійкості Плато-Релея для нанодротин [21,22]) тощо. Порожністі нанооболонки можуть легко мінімізувати поверхневу енергію під дією сил поверхневого натягу, тому може спостерігатися нестійкість як самих оболонок, так і включень у них. У випадку порожнистих нанооболонок може відбуватися проривання (перфорація) оболонки, що спостерігається й експериментально [23]. У циліндричних частинках з наскрізною порою (нанотрубках) у процесі стягування можливе розділення єдиної порожнини на систему пор. Тобто термін нестійкість можна застосувати не лише до нанооболонок як об'єктів із порожниною – перфорація оболонки, а й до цілісності самих пор – фрагментації єдиної пори на систему пор у процесі її стягування. Тому результати, отримані у теоретичних моделях, необхідно якісно перевіряти у комп'ютерних експериментах та співставляти з реальними експериментами для сферичних і циліндричних нанооболонок.

Таким чином, **метою роботи** є аналіз меж застосовності континуального наближення при феноменологічному описі пороутворення у системі «ядро/оболонка» на основі перевірки у моделях на атомістичному рівні.

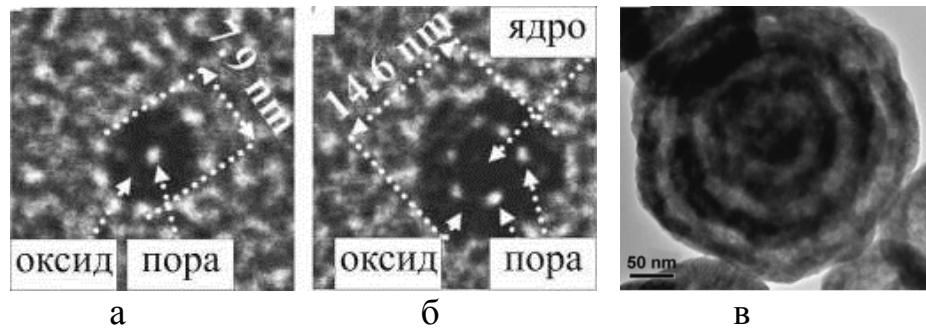


Рис. 1. (а) – одиночне, (б) – множинне та (в) – рекурсивне пороутворення – результати експериментів [4] (а, б) і [11] (в).

Характеристики кривини поверхні

Експериментально порожнисті наночастинки отримують у відкритих системах й досліджують закономірності їх еволюції шляхом усереднення по ансамблю частинок [1,4-12,23]. Теоретичний аналіз (як у феноменологічних, так і в атомістичних симуляційних моделях) проводиться для однієї сферичної або нескінченної циліндричної частинки, як представника класу таких об'єктів [13-19]. При цьому вважається, що всі процеси у кожній частинці проходять однаково і незалежно. Враховуючи значні відстані між частинками, як це спостерігається експериментально, взаємодією частинок між собою, явищами коалесценції, коагуляції, ефектом збіднення матриці ми нехтуємо. Розкид частинок за розмірами реалізується серією дослідів для частинки різного радіусу.

Основною причиною нестійкості як в цілому порожнистих структур, так і самих порожнин (як цілих включень) і оболонок (як тонких мембран) є капілярні ефекти – сили поверхневого натягу намагаються оптимізувати форму поверхні. На викривлених поверхнях оболонки виникають перепади рівноважних концентрацій вакансій, які є рушійними силами вакансійного потоку (ефект Гіббса-Томсона). У свою чергу, вакансійний потік забезпечує механізм перерозподілу вакансій. Таким чином, пора розглядається як сукупність вакансій (вакантних вузлів ґратки). У континуальному наближенні зменшення енергії при постійній загальній масі за рахунок стягування у випадках сферичних і циліндричних частинок можна визначити як

$$\gamma(4\pi r_{i0}^2 + 4\pi r_{e0}^2) > \gamma 4\pi r_{final}^2 \text{ для сфер,} \quad (1)$$

$$\gamma(2\pi r_{i0} + 2\pi r_{e0}) > \gamma 2\pi r_{final} \text{ для циліндрів,} \quad (2)$$

де r_{i0} , r_{e0} – початкові внутрішній і зовнішній радіуси нанооболонки; r_{final} – кінцевий радіус колапсованої частинки з урахуванням збереження об'єму: $(4\pi/3)(r_{e0}^3 - r_{i0}^3) = (4\pi/3)r_{final}^3$ для сфер і $2\pi(r_{e0}^2 - r_{i0}^2) = 2\pi r_{final}^2$ для циліндрів [15].

Рушійною силою потоку вакансій з внутрішньої поверхні (радіусом r_i) до зовнішньої (радіусом r_e) є різниця вакансійних/атомних хімічних потенціалів і, відповідно, різниця рівноважних концентрацій вакансій на вигнутих поверхнях: $c_V(r_i) > c_V(r_e)$. Якщо енергія утворення вакансії на плоскій поверхні $E_V^{form, planar}$ визначає рівноважну концентрацію вакансій $c_V^{eq} = \exp(-E_V^{form, planar}/k_B T)$, то ефект Гіббса-Томсона можна врахувати в експоненційному наближенні як:

$$c_V(r_i) = c_V^{eq} \exp\left(\frac{L_{GT}}{r_i}\right) = \exp\left(-\frac{E_V^{form, planar} - E_{GT}(r_i)}{k_B T}\right), \quad (3)$$

$$c_V(r_e) = c_V^{eq} \exp\left(-\frac{L_{GT}}{r_e}\right) = \exp\left(-\frac{E_V^{form, planar} + E_{GT}(r_e)}{k_B T}\right) \quad (4)$$

або у лінійному наближенні

$$c_V(r_i) = c_V^{eq} \left(1 + \frac{L_{GT}}{r_i}\right) = c_V^{eq} \left(1 + \frac{E_{GT}(r_i)}{k_B T}\right), \quad (5)$$

$$c_V(r_e) = c_V^{eq} \left(1 - \frac{L_{GT}}{r_e}\right) = c_V^{eq} \left(1 - \frac{E_{GT}(r_e)}{k_B T}\right) \quad (6)$$

з введеними нами параметрами L_{GT} і $E_{GT}(r)$ для сфер і для циліндрів:

$$L_{GT} = 2\gamma\Omega/k_B T, \quad E_{GT}(r) = 2\gamma\Omega/r \quad \text{для сфер}, \quad (7)$$

$$L_{GT} = \gamma\Omega/k_B T, \quad E_{GT}(r) = \gamma\Omega/r \quad \text{для циліндрів}, \quad (8)$$

де γ – поверхневий натяг, Ω – атомний об'єм, $k_B T$ – температура в джоулях.

Параметри L_{GT} [м] і $E_{GT}(r)$ [Дж] мають розмірність довжини й енергії, відповідно. Тому їх можна вважати характерною довжиною і характерною енергією

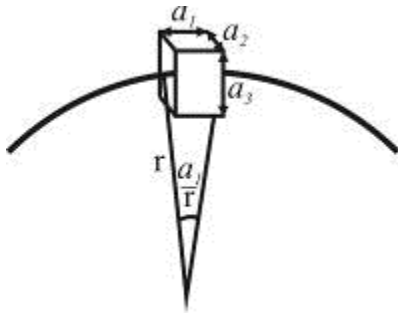


Рис. 2. Атом (позначено паралелепіпедом) на викривленій поверхні.

Гіббса-Томсона, відповідно. $E_{GT}(r)$ залежить від кривини поверхні на відміну від L_{GT} . Представимо атомний об'єм одного поверхневого атома як паралелепіпед $\Omega = a_1 a_2 a_3$ (рис. 2). Тоді величина $f\gamma a_1 a_2 / k_B T$ ($f=2$ для сфер, $f=1$ для циліндрів) визначить відношення L_{GT}/a_3 , яке можна трактувати як кількість атомів вглиб поверхні, що відчувають вплив поверхні. Очевидно, що $a_1 a_2$ залежить від типу кристалографічної площини поверхні: чим щільніша атомна площина і менша площа поверхні на один атом, тим менший вплив поверхні в об'єм. Тому, L_{GT}

можна вважати глибиною впливу поверхні залежно від поверхневого натягу. При цьому відхилення концентрації вакансій від рівноважної в ефекті Гіббса-Томсона $1 \pm L_{GT}/r$ тим сильніше, чим більше L_{GT} , тобто чим глибше відчуває об'єм поверхню. Тому L_{GT} логічно назвати «глибиною Гіббса-Томсона», яка залежить від характеристик плоскої поверхні (її щільності) й не залежить від її кривини.

Кривина поверхні $1/r$, яка є визначальною в ефекті Гіббса-Томсона, входить в інший параметр – енергію Гіббса-Томсона E_{GT} . Аналогічно до аналізу L_{GT} , відношення a_1/r та a_2/r визначають центральні кути, що відповідають одному атому на поверхні, враховуючи кристалографічну орієнтацію поверхні. Енергія Гіббса-Томсона $E_{GT} = f\gamma a_2 a_3 a_1/r$ визначає енергію деформації при введенні/вилученні одного атома на поверхні. Це є енергія стиснення на опуклій поверхні або розтягу на вгнутій поверхні. Відповідно, на опуклій поверхні поверхнева енергія зменшується ($-E_{GT}$), а на вгнутій – збільшується ($+E_{GT}$). Причому, чим менший радіус поверхні (більша кривина), тим більша її деформація і ближче E_{GT} до поверхневої енергії, що припадає на один атом.

Обидва параметри залежать від кристалографічної орієнтації поверхні, тобто від кількості розірваних атомних зв'язків на одиницю площі. Очевидно, що для нанорозмірних частинок розірвані зв'язки визначаються знаком і модулем кривини поверхні. Зокрема, вакансії на внутрішній поверхні мають не більше шести порожніх вузлів у першій координаційній сфері, на зовнішній – до дев'яти. Очевидно, найсуттєвіші зміни у енергію системи вносять поверхневі та приповерхневі вакансії, а їх енергія залежить від кількості розірваних зв'язків, тобто від неідеальності поверхні, яка, у свою чергу, визначається локальною кривиною, огранкою тощо. Оскільки у стандартному розумінні шорсткість характеризує нерівності поверхні на базовій довжині порядку мікрон, то нерівності на атомному можна розглядати як **наношорсткість**. Стандартне означення шорсткості пов'язано із середнім відхиленням модуля висоти від середнього рівня. Очевидно, що збільшення шорсткості означає і збільшення повної площі поверхні, якщо її вимірювати у мікромасштабі. Тому під

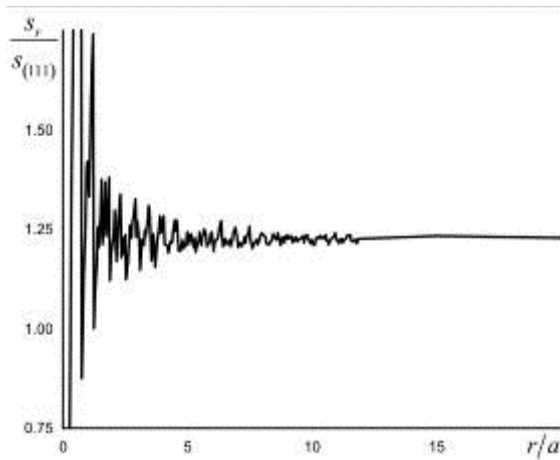


Рис. 3. Відношення середньої площі $s^1(r)$, що припадає на один розірваний зв'язок поверхні наносфери радіусом r , до такої ж площі у площині (111).

наношорсткістю у даному контексті ми розуміємо середню площу, яка припадає на один розірваний зв'язок. Зазначимо, що обернена величина – кількість розірваних зв'язків на одиницю площі у макромасштабі – це величина пропорційна поверхневому натягу. Тому зміна поверхневого натягу при переході до нанооб'єктів може бути пов'язана не лише із Лапласовим тиском, а й з наношорсткістю. Якщо вважати, що наношорсткість поверхні можна оцінити через площу поверхні на один розірваний зв'язок, то в ГЦК-гратці найменш шорсткою є найщільніше упакована площина (111), кожен атом якої має три розірвані зв'язки (на кожен такий зв'язок припадає площа поверхні $s_{(111)} = a^2 / (3\sqrt{48})$, a – параметр ґратки). Характеристикою наношорсткості поверхні було обрано відношення площі s_r , що припадає на один розірваний зв'язок на поверхні наносфери радіусом r , до площі такого зв'язка на поверхні площини (111). Виявилось, що при збільшенні радіуса сфери (з поступовим додаванням на поверхню атомів зі збереженням сферичної симетрії) відношення $s_r/s_{(111)}$ осцилює з поступовим зменшенням амплітуди осциляцій, а при більших $10a$ радіусах прямує до асимптотичного значення 1.23 (рис. 3). Тобто наношорсткість поверхні крупних наносфер ГЦК-ґратки на 25% більша, ніж площини (111).

З моменту виходу на постійне значення наношорсткості кривина поверхні однозначно описується радіусом і може бути описана у континуальному наближенні. Отже, наношорсткість може слугувати критерієм застосовності континуального підходу взагалі та феноменологічного опису зокрема. Наприклад, стадії зародження та колапсу пор слід досліджувати атомістичними методами або ж застосовувати термодинамічні підходи з теорії нуклеації. Тут слід зауважити, що в описаному підході не враховано можливе фасетування поверхні наночастинки.

Опис тривимірної атомістичної Монте-Карло-моделі

Використано тривимірну атомістичну модель з єдиною ГЦК-граткою без структурних дефектів. Температура задавалася варіюванням безрозмірного відношення середньої енергії взаємодії Φ і $k_B T$ (більшому значенню відношення $\varphi \equiv \Phi/k_B T$ відповідає нижча температура): при низькій температурі $\varphi^L = 1.535$, при високій – $\varphi^H = 0.98$. При моделюванні ідеального розчину для будь-яких концентрацій $\varphi_{AA} = \varphi_{AB} = \varphi_{BB} = \varphi$. При моделюванні ІМС (фази A_1V_3) для визначення парних енергій взаємодії використовувалися співвідношення

$$c_A^2 \varphi_{AA} + c_B^2 \varphi_{BB} + 2c_A c_B \varphi_{AB} = \varphi \text{ і } \varphi_{AA} = \varphi_{BB} = 0.7 \varphi_{AB}, \quad (9)$$

де при низькій температурі $\varphi_{AA}^L = \varphi_{BB}^L = -1.32$, $\varphi_{AB}^L = -1.89$ з середньою приведеною енергією φ^L ; при високій температурі $\varphi_{AA}^H = \varphi_{BB}^H = -0.86$, $\varphi_{AB}^H = -1.23$ з середньою приведеною енергією φ^H .

Для здійснення конфігураційних переходів використовувався алгоритм Метрополіса за вакансійним механізмом. Відмінність рухливості компонентів забезпечувалася частотними множниками з відношенням $\kappa = \nu_B / \nu_A$ ($\nu_B \geq \nu_A$), яке визначало ймовірність вибору атома певного сорту в алгоритмі Метрополіса. Зазначимо, що відмінність рухливостей обумовлена не лише різними частотами, але й термодинамікою структури підрешіток: у впорядкованій фазі A_1V_3 компонент В матиме вищу рухливість навіть у разі рівних частот. Це «правило впорядкованого Cu_3Au » сформульоване д'Орлем (F. d'Heurle) [24]: рухливішим є компонент, який переважає по концентрації, оскільки він може мігрувати по власній підрешітці не порушуючи дальнього порядку. Для розіграшу конфігураційного переходу за алгоритмом Метрополіса випадковим чином з урахуванням рухливостей обирався атом, який міг здійснити обмін з випадково вибраним сусідом з першої координатної сфери, якщо він виявлявся вакантним.

Результати

Атомістичне моделювання стадії зародження пор

Для дослідження кінетики утворення нанооболонки із середньою концентрацією $\bar{c}_B = 0.75$ було розглянуто сферичне (кульку) або циліндричне (дротину) ядро $r < r_{BA}$ чистого компонента В ($r_{BA} = 15.7a$) усередині оболонки $r_{BA} \leq r < r_e$ чистого компонента А з $r_e = 17a$. У результаті моделювання при високій температурі ($\varphi = \varphi^H$) і співвідношенні частот $\kappa = 10$ у процесі розширення дифузійної зони А|В спостерігається зародження невеликих пор на інтерфейсі ядра компонента В і зростаючого прошарку АВ. Далі пори розростаються, залишаючи між собою «перешийки» чистого компонента В, що відповідає феноменологічній містковій моделі. Потім пори зливаються, утворюючи одну (рис. 4). Ці результати симуляції корелюють з експериментами з пороутворення при досить великому радіусі внутрішнього ядра [4], при високій температурі [5] і для певних бінарних систем [7].

При низькій температурі ($\varphi = \varphi^L$) спостерігалось подібне зародження безлічі дрібних пор на інтерфейсі та їх подальший ріст і коагуляція. Проте максимальний об'єм порожнечі у комп'ютерному експерименті не було досягнуто через надто повільний процес пороутворення, непосильний для комп'ютерної симуляції за досяжний час.

Під оболонкою радіальної бінарної дифузійної пари можна розуміти не лише обмежений прошарок твердофазного компонента А, а й газова фазу з певним парціальним тиском компонента А (що найчастіше і спостерігається в експериментах по пороутворенню у результаті реакційної дифузії). Зокрема для контролю

парціального тиску зовнішнього компонента було визначено його концентрацію у газовій фазі з моделі для плоскої межі ідеального сплаву як рівноважне значення для кінцевого бажаного складу наночастинки інтерметаліду. У результаті спостерігалось рекурсивне утворення внутрішньої пори у ядрі, обмеженому прошарком утвореної порожнини – рис. 5. Ці результати якісно подібні до багатошаруватої порожнистої оболонки Cu_2O [11] на рис. 1в. Зазначимо, що у цьому випадку переважаючим механізмом масоперенесення є дифузія через газову фазу, тому місткова модель непридатна для феноменологічного опису.

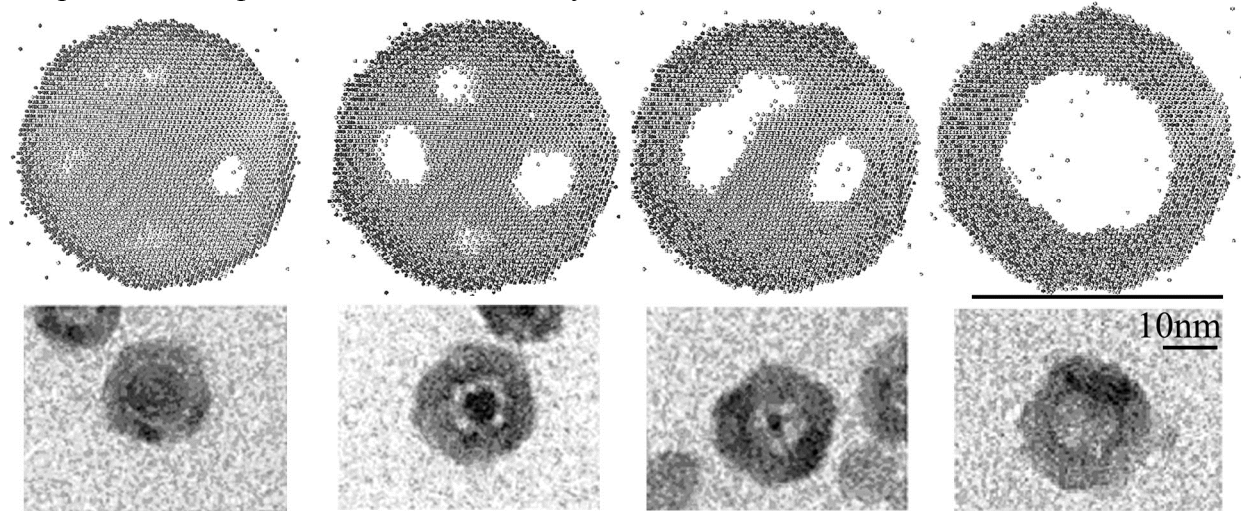


Рис. 4. Утворення пор у системі «ядро В | оболонка А»: (вгорі) у МК-моделі ($\overline{c_B} = 0.75$ $\kappa = 10$, $\varphi = \varphi^H$; показано екваторіальний переріз зразка; світлі точки – компонент В, темні – А) у моменти часу 167, 1000, 2000 і 10000 МК-кроків, максимальний розмір пори досягнуто при 8400 МК-кроках; (внизу) наноболонки CoSe у реальному експерименті при температурі 455 К у моменти часу 10 с, 1 хв, 2 хв і 30 хв [1].

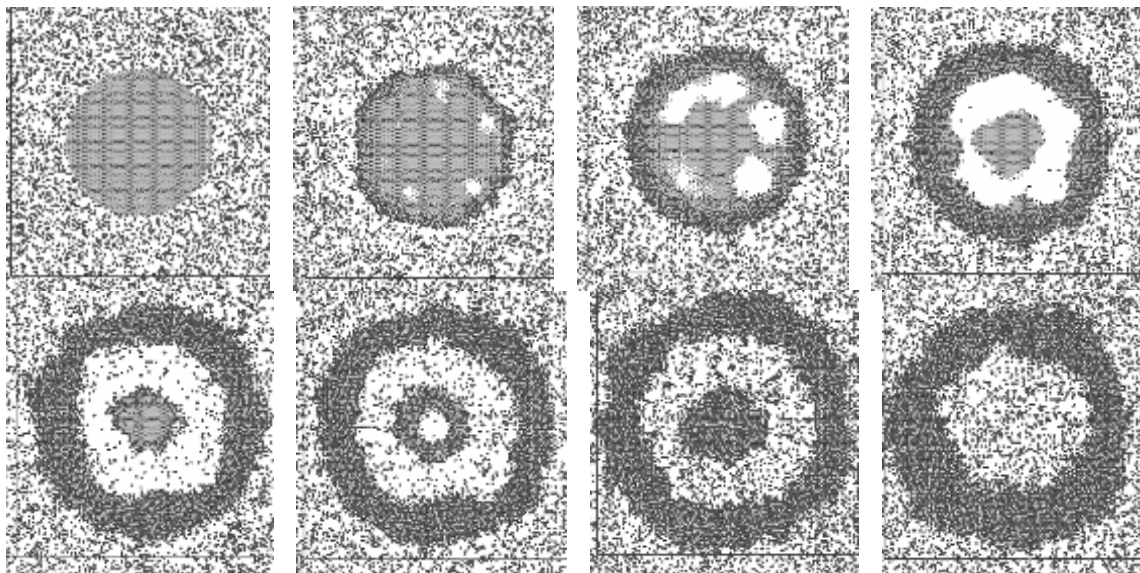


Рис. 5. Утворення двошарової пори у системі «ядро В | газова фаза А» у результаті моделювання (переріз). На останніх двох рисунках система знаходиться на стадії стягування: спочатку зникає внутрішня пора, а потім у процесі повільного стягування єдиної порожнини розсмоктується внутрішнє ядро.

У результаті симуляції циліндричної системи «ядро/оболонка» спостерігається зародження множини пор вздовж осі циліндра, причому в поперечному перерізі циліндра зароджується одночасно декілька пор як у містковій моделі (рис. 6). Центри множинного зародкоутворення можуть зливатися (коагулювати) в одну центральносиметричну пору вздовж осі циліндру при зменшенні радіусу циліндричного осердя внутрішнього швидкого компонента і при достатніх хімічних рушійних силах, але зародження єдиної циліндричної пори вздовж осі циліндра не спостерігається.

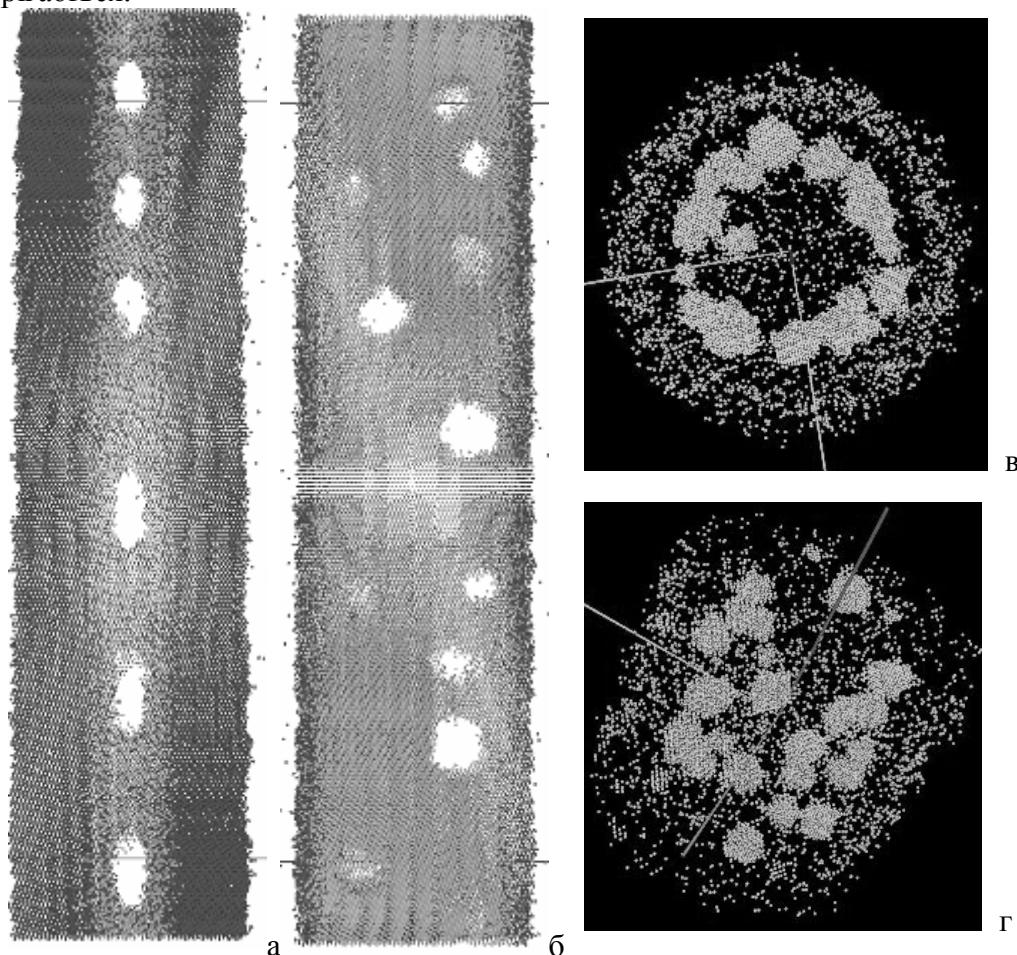


Рис. 6. Зародження пор у циліндричній системі «ядро А|оболонка В» з зовнішнім радіусом $r_e = 17a$ та радіусом інтерфейсу В|А (а) – $r_{BA} = 7a$, $\bar{c}_B = 0.075$,

(б-г) – $r_{BA} = 15.7a$, $\bar{c}_B = 0.75$. Метод Монте-Карло, $\kappa = 10$, $\varphi = \varphi^H$.

На рисунках а, б показано екваторіальний переріз по осі циліндра, на рисунках в, г показано лише порожні вузли всередині нанотрубки.

Фрагментація циліндричних пор і перфорації стінок порожнистих нанооболонок

Проблема нестійкості може стосуватися не лише нанооболонки як порожнистого об'єкта, а й самої пори як цілісного включення. Оскільки експериментально спостерігається можливість одиночного або множинного пороутворення у залежності від розміру частинки [4] та температури середовища [5], то логічно було б припустити, що стягування порожнини (як зворотній до утворення процес) може відбуватися з розділенням єдиної пори на множину дрібніших, які будуть стягуватися незалежно.

Очевидно, що у циліндричних порожнистих оболонках розпад первинної центральної пори на множину менших є імовірнішим, ніж у сферичних оболонках. Це

спричинено можливістю розділення порожнини вздовж осі циліндра внаслідок нестійкості Плато-Релея. Взагалі нестійкість Плато-Релея описує самовільний поділ струменя рідини і є незастосовним до твердотільних стержнів. Однак на відміну від макрооб'єктів наносистеми можуть за досяжний час мінімізувати поверхневу енергію під дією сил поверхневого натягу. Тому виникнення нестійкості дротин є прикладом прояву ще одного нанорозмірного ефекту з можливістю застосування теорії рідин до твердотільних систем. Подібні дослідження проводилися автором [22] для опису фрагментації нанодротин, які спостерігаються експериментально при виготовлення матеріалів для сонячних батарей [21].

Як свідчить атомістичне моделювання, починаючи з певного діаметру циліндрична пора стає нестійкою і практично одночасно розривається на ланцюг еліпсоїдних пор (рис. 7). Відстані між місцями розривів h можна оцінити через вигідність зміни поверхневої енергії системи при утворенні системи сферичних пор із однієї циліндричної. Якщо припустити, що на довжині H нескінченної циліндричної пори радіусом r_c утворюється одна сферична пора з радіусом r_s , то зміна поверхневої енергії визначиться

$$\Delta F = (2\pi r_c H - 4\pi r_s^2) \gamma. \quad (10)$$

Із закону збереження $\pi r_c^2 H = 4/3 \pi r_s^3$ можна оцінити довжину $H = 4/3 \cdot r_s^3 / r_c^2$.

Утворення ланцюга сферичних пор є вигіднішим, ніж існування однієї циліндричної пори, якщо $\Delta F > 0$. Тому розділення можливе при

$$r_s > 1.5 r_c \quad \text{і} \quad H > 4.5 r_c. \quad (11)$$

Тобто, чим більший радіус циліндра, тим на більший відстані має відбуватися розділення з утворенням все крупніших сферичних пор. На рис. 7 співвідношення r_c до H у момент початку поділу становило приблизно 5. Однак цей геометричний критерій не визначає абсолютне значення радіусу циліндричної пори, коли з'являється її нестійкість. Він визначається кінетикою процесу утворення перетинок для поділу та пов'язаний із механізмом перерозподілу атомів на поверхні. Чим більший поверхневий натяг, тим менший коефіцієнт поверхневої дифузії і тим важче перерозподілитися атомам на поверхні. Тому поява перетинок буде спостерігатися при меншому радіусі циліндричної пори.

Оскільки оптимізація форми розділених елементів відбувається поступово, то у момент поділу сумарна поверхнева енергія тимчасово мусить зрости, що може виявитися стримуючим фактором для поділу. Варто зазначити, що після поділу швидкість стягування збільшується, тому що зміна геометрії призводить до зміни концентрації вакансій на викривленій поверхні (формула (3)): при незмінних атомному об'ємі та коефіцієнті поверхневого натягу енергія Гіббса-

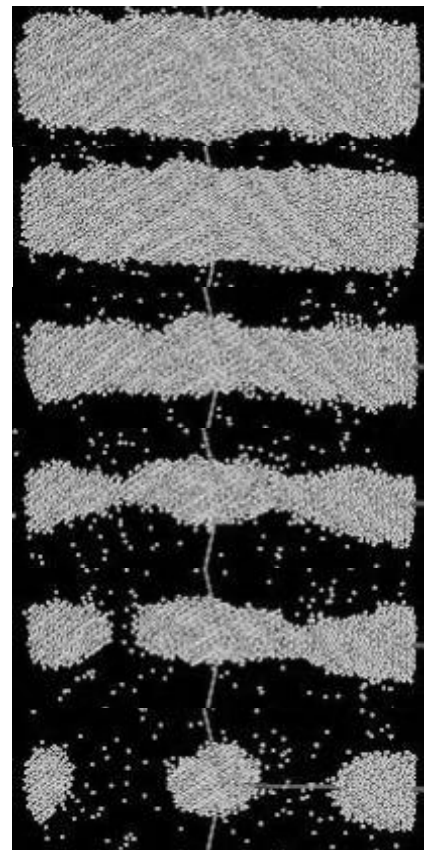


Рис. 7. Еволюція розділення циліндричної центрально-симетричної пори на систему окремих пор (показано лише порожні вузли всередині нанотрубки).

Томсона E_{GT} збільшується вдвічі та призводить до збільшення вакансійного пересичення на внутрішньому інтерфейсі оболонки, а відповідно і збільшення вакансійного градієнту та потоку, що пришвидшує процес стягування. Це підтверджує пришвидшення стягування циліндричної пори після її поділу. Таким чином, при описі стягування порожнин у нанотрубках з'являється певна двовимірність (у радіальному та осьовому перерізах циліндра). Це є ще одним аргументом на користь використання комп'ютерної симуляції.

У залежності від співвідношення швидкості стягування та швидкості оптимізації форми еліпсоїдні пори можуть встигнути оптимізувати форму до сферичної. При цьому, як слідує з оцінки (11), радіус сферичної пори, принаймні, у півтора рази перевищить радіус циліндричної пори. У випадку тонкої оболонки це може призвести до її проривання, яке було зафіксовано у деяких комп'ютерних атомістичних симуляціях при низькій температурі (рис. 8). Проривання можливе й у випадку несиметричного зародження порожнини, що спостерігалось експериментально [7]. Отже, для широкого спектру наночастинок різної морфології проблема стоншування стінок є важливою для прогнозування часу їх експлуатації. Тому задача нестійкості може стосуватися як самої порожнини, так і стінок оболонки.

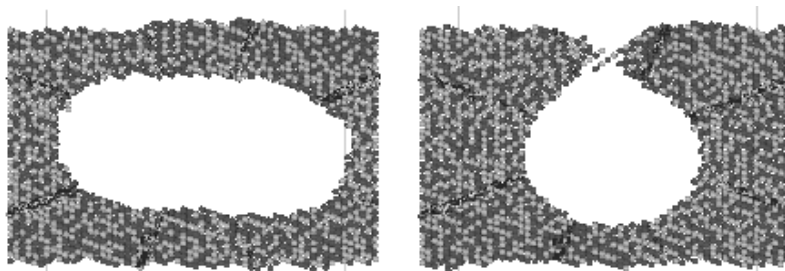


Рис. 8. Проривання порожнистої циліндричної нанооболонки у результаті оптимізації форми пори у процесі тривалого стягування при низькій температурі (показано осьовий переріз).

Проблему розростання/стягування отворів у плівкових системах можна віднести до проблем нестійкості. Залежно від співвідношення товщини плівки та діаметру отвору система може еволюціонувати різними шляхами: утворений отвір може заліковуватися або, навпаки, розтягуватися [25]. Спостерігати такі процеси за досяжний час можна у плівках рідини мікронної товщини або у металевих плівках нанотовщини, оскільки вони досить легко можуть мінімізувати поверхневу енергію під дією сил поверхневого натягу. Прикладом подібного прояву розмірного ефекту є використання явища нестабільності Плато-Рэлея для струменя рідини при поясненні явища дроблення нанодротин на окремі фрагменти – велика кривина нанооб'єктів дозволяє застосовувати теорію рідин до твердотільних систем [21].

Отже, перфорація стінок порожнистих оболонок можлива не лише внаслідок порушення стійкості при малій товщині, а й при коагуляції пор та оптимізації форми утвореної пори. Це явище імовірніше, коли час стягування набагато більший часу оптимізації форми пори у результаті поверхневої дифузії.

Висновки

1. Атомістичне моделювання методом Монте-Карло підтвердило результати, отримані у феноменологічних моделях утворення і стягування порожнистих нанооболонок і дозволило уникнути головного аналітичного наближення про центральносиметричну (отримавши множину пор на інтерфейсі) та місткову (отримавши багатопористу порожнину) моделі.

2. Запропоновано критерій застосовності континуального наближення при феноменологічному моделюванні центральносиметричного пороутворення через визначення шорсткості викривленої поверхні на атомному рівні. (З моменту виходу на постійне значення нанощорсткості кривина поверхні однозначно описується радіусом і може використовуватися континуальне наближення – для ГЦК-гратки це десять параметрів гратки).

3. Нестійкість порожнистих нанооболонки може мати, принаймні, три прояви:

- розчинення пор і стягування нанооболонки (контролюється ефектом Гіббса-Томсона і оберненим ефектом Кіркендала);

- перфорація стінок оболонки (визначається співвідношенням товщини оболонки та поверхневого натягу; можлива також механічна перфорація близькою до поверхні порою);

- фрагментація порожнини (характерна для видовжених пор, зокрема у циліндричних зразках, і пов'язана з нестійкістю Плато-Релея).

4. Одним із найперспективніших застосувань порожнистих наносфер і нанотрубок є транспортування ліків у організмі людини порожнистими нанокапсулами (drug delivery). Для цих цілей важливими характеристиками є максимально можливий розмір пори та стійкість нанооболонки, а для пор циліндричної форми можливість утворення перколяційної (наскрізної) пори для отримання нанотрубки та запобігання виникненню у ній нестійкості Плато-Релея.

Подяки

Робота підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України та Міністерством освіти і науки України.

Література

1. Yin Y., Rioux R. M., Erdonmez C. K., Hughes S., Somorjai G. A. and Alivisatos A. P. Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect // *Science*. – 2004. – V. 304, №5671. – P. 711-714.
2. Aldinger F. Controlled porosity by an extreme Kirkendall effect // *Acta Metall.* – 1974. – V. 22, No7. – P. 923-928.
3. Герузин Я. Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 343с.
4. Wang C. M., Baer D. R., Thomas L. E., Amonette J. E., Antony J., Qiang Y., Duscher G. Void Formation during Early Stages of Passivation: Initial Oxidation of Iron Nanoparticles at Room Temperature // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98, No 9. – P. 094308-7.
5. Yin Y., Erdonmez C.K., Cabot A., Hughes S., Alivisatos A. P. Colloidal Synthesis of Hollow Cobalt Sulfide Nanocrystals // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – V. 16. – P. 1389-1399.
6. Fan H.J., Knez M., Scholz R., Hesse D., Nielsch K., Zacharias M., and Gösele U. Influence of Surface Diffusion on the Formation of Hollow Nanostructures Induced by the Kirkendall Effect: The Basic Concept // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7(4). – P. 993-997.
7. Nakamura R., Lee J-G., Mori H., Nakajima H. Oxidation behaviour of Ni nanoparticles and formation process of hollow NiO // *Phil. Mag.* – 2008. – V. 88. – P. 257-264.
8. Glodán G, Cserhádi C, Beszedi I, Beke D.L. Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation in Au/Ag system // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 97. – P. 113109.
9. Glodán G., Cserhádi C., Beke D.L. Temperature-dependent formation and shrinkage of hollow shells in hemispherical Ag/Pd nanoparticles // *Phil. Mag.* – 2012. – V. 92. – P. 3806-3812.

10. Medford J. A., Johnston-Peck A. C., Tracy J. B. Nanostructural transformations during the reduction of hollow and porous nickel oxide nanoparticles // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 155-159.
11. Xu H. L., Wang W. Z. Template Synthesis of Multishelled Cu₂O Hollow Spheres with a Single-Crystalline Shell Wall // *Angew. Chem.* – 2007. – Vol. 119, No 9. – P. 1511-1514.
12. Nakamura R., Tokozakura D., Lee J.-G., Mori H., Nakajima H. Shrinking of hollow Cu₂O and NiO nanoparticles at high temperatures // *Acta Mater.* – 2008. – Vol. 56. – P. 5276-5284.
13. Tu K. N., Gösele U. Hollow nanostructures based on the Kirkendall effect: Design and stability considerations // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 093111.
14. Gusak A.M., Zaporozhets T.V., Tu K.N. and Gösele U. Kinetic analysis of the instability of hollow nanoparticles // *Phil. Mag.* – 2005. – V. 85. – P. 4445-4464.
15. Запорожець Т. В. А. М. Гусак, О. Н. Подолян Еволюція пор в нанооболочках – конкуренція прямого і обратного ефектів Киркендалла, ефектів Френкеля і Гіббса-Томсона (феноменологічне описання і комп'ютерна симуляція). *Обзор. // Успехи фізики металлов*. – 2011. – Том 12. – С. 1-72.
16. Gusak A. M., Zaporozhets T. V. Hollow nanoshell formation and collapse in binary solid solutions with large range of solubility // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – V. 21. – P. 415303-415313.
17. Gusak A. M., Hodaj F., Zaporozhets T. V. Thermodynamics of void nucleation in nanoparticles // *Philos. Mag. Lett.* – 2011. – Vol. 91, No 12. – P. 741-750.
18. Подолян О. М., Запорожець Т. В. Формування та стягування порожнин у нанодротинках – дві стадії єдиного процесу // *УФЖ*. – 2011. – Том 56, №9. – С. 933-943.
19. Подолян О. М., Запорожець Т. В., Гусак А. М. Еволюція пор при реакційній дифузії у сферичних та циліндричних наночастинках // *УФЖ*. – 2013. – Том 58, №2. – С. 171-181.
20. Чернов А.А. Слоисто-спиральний ріст кристалів // *УФН*. – 1961. – Т. 73. – С. 277.
21. Garnett E. C., Cai W., Cha J. J., Mahmood F., Connor S. T., Christoforo M. G., Cui Y., McGehee M. D., Brongersma M. L. Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions // *Nature Materials*. – 2012. – V. 11. – P. 241-249.
22. Бондаренко В. В., Осипенко Я. Ю., Пасічний М. О., Запорожець Т. В. Дослідження атомістичним методом Монте-Карло нестійкості нанодротинок на контактах з'єднань // *Вісник Черкаського університету*. – 2012. – Том 229. – С. 47-58.
23. Nakamura R., Tokozakura D., Nakajima H., Lee J.-G., Mori H. Hollow oxide formation by oxidation of Al and Cu nanoparticles // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 074303-7.
24. d'Heurle F. M., Gas P., Philibert J. Diffusion – Reactions: the ordered Cu₃Au rule and its corollaries // *Solid State Phenomena*. – 1995. – V. 41. – P. 93-102.
25. Tu K. N., Gusak A. M. *Kinetics in Nanoscale Materials*. – Berlin: Wiley-VCH, 2014. – 312 p.

Аннотация. *Т.В. Запорожець. О применимости континуального подхода к описанию эволюции пустотелых наночастиц. Проанализированы проявления неустойчивости пустотелых наночастиц сферической и цилиндрической формы в трехмерной атомистической Монте-Карло-модели. Продемонстрирована неустойчивость Плато-Рэлея для цилиндрических пор. Предложен критерий перехода от атомистического к феноменологическому описанию с континуальным пространственным приближением (без учета фасетирования поверхности) в случае центральносимметричного порообразования.*

Ключевые слова: порообразование, наночастицы, эффект Гиббса-Томсона, вакансии, неустойчивость.

Summary. *T.V. Zaporozhets. On the applicability of the continuum approach to describe the evolution of hollow nanoparticles. Instability manifestations of spherical and cylindrical hollow nanoparticles in three-dimensional atomistic Monte Carlo models were analyzed. The Rayleigh-Plateau instability of the cylindrical pores is demonstrated. A criterion for the transition from the atomistic to the phenomenological description of a spatial continuum approximation (excluding surface faceting) in the centrally symmetric case of void formation is proposed.*

Keywords: void formation, nanoparticles, Gibbs–Thomson effect, vacancies, instability.

Одержано редакцією 09/07/2013

Прийнято до друку 06/08/2013

УДК 538.9

PACS 64.60.Q-

О.В. Кравчук, А.О. Ковальчук

МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ СТЕХІОМЕТРИЧНИХ ПРОМІЖНИХ ФАЗ ІЗ СИЛЬНОЮ ЗАЛЕЖНІСТЮ МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ВІД БЛИЖНЬОГО ПОРЯДКУ

У роботі представлена комп'ютерна модель для симуляції протікання дифузії у бінарних металевих сплавах з врахуванням залежності енергій взаємодії атомів від оточення за методом Монте-Карло. Отримано рівноважну фазову діаграму типу розпаду для модельної системи при спеціально підібраних енергіях взаємодії. Отримано аналітично задані куполи розпаду за допомогою комп'ютерної моделі.

Ключові слова: фазові переходи першого роду, фазова рівновага, стехіометрія, бінарний сплав, метод Монте-Карло.

Вступ

Для більшості ситуацій, що зустрічаються в реальних системах, характерні реакції з виникненням сполук, які відповідають переходам першого роду по відношенню до материнських фаз. Саме такі системи становлять на сьогодні найбільший технологічний інтерес, особливо в контексті високих технологій, коли мова йде про твердофазні реакції у мультишарах, тонких плівках, нанокристалічних матеріалах. Аналітичний опис подібних процесів у наноб'ємах ускладнюється через суттєву неоднорідність системи в контактній зоні.

При вивченні фазової рівноваги у системах із проміжними фазами з вузьким інтервалом гомогенності (крім майже чистих сполук) стандартні мікроскопічні моделі не дають задовільного аналітичного опису. Це унеможливорює чисельне моделювання процесів фазових перетворень при переходах першого роду (типу розпаду),

кластероутворення, фазової рівноваги для широкого класу твердих хімічних сполук з високим ступенем впорядкованості у розташуванні атомів. Тому актуальним залишається пошук альтернативних шляхів, серед яких, зокрема, чисельне МК-моделювання сплавів за моделлю Ізінга, яку у даній роботі запропоновано модифікувати шляхом введення залежності енергій взаємодії атомів від оточення. Описана нижче методика може бути застосована до реальних систем із заданими діаграмами стану для дослідження атомних процесів у них методом Монте-Карло.

Опис моделі

Нашою пріоритетною задачею було створення комп'ютерної моделі для симуляції протікання дифузії, яка б мала строгий критерій належності атома до певної фази. Цю умову можна задовольнити шляхом введення у традиційну схему Монте-Карло залежності енергії парної взаємодії атомів від локального оточення [1, 2, 3].

Оскільки метою було, головним чином, апробувати новий підхід та на його основі здійснити якісне дослідження, то, для суттєвого прискорення процесу розрахунків та спрощення топологічного аналізу міжфазних меж, для моделювання було вибрано двовимірну структуру [1].

Об'єктом дослідження виступає бінарний сплав з плоскою квадратною кристалічною ґраткою, що допускає впорядкування типу шахової дошки (стехіометрія 1:1). Половину всіх вузлів решітки в початковому стані розташовуємо в ідеальному порядку, решту об'єму заповнює твердий розчин з концентрацією, близькою до очікуваної рівноважної. Конфігурація атомів в об'ємі розчину і на межі з упорядкованою областю задається без врахування жодних кореляцій. Тип атома в залежності від локального оточення враховується відразу після заповнення решітки. А саме, будемо вважати, що атом деякого сорту X ($X = A, B$) має різні властивості в середовищі твердого розчину й упорядкованої фази, тобто змінює якість, що зручно уявляти як зміну сорту атома. Будемо у зв'язку з цим розрізняти сорти X і X' одного і того самого атома в розчині і в упорядкованій фазі відповідно і задавати для нього в цих станах різні енергії парної взаємодії. Однак, хоча критерій належності атома до впорядкованої фази, строго кажучи, має нелокальний характер, у даній моделі вводиться доволі просте правило зміни сорту атома: X переходить в X' за умови, що всі вузли в його першій координаційній сфері зайняті атомами Y ($Y = A, B, V$) або Y' , такими, що $Y \neq X$ [5]. Згідно за описаним вище правилом можливі наступні типи взаємодії:

- у розчині: $A-A$, $B-B$, $A-B$;
- у впорядкованій фазі $A'-B'$;
- розчин-фаза: $A-B'$, $A'-B$.

Межа поділу розчину і впорядкованої фази з обох боків проходить вертикально по всій довжині ґратки, і, оскільки застосовано періодичні межеві умови Борна-Кармана, то межа поділу є нескінченною. У наш зразок шляхом заміщення вводиться одна вакансія, більша кількість не дає жодних переваг при розрахунках [1]. Дозволяються «стрибки» атомів у вакансію лише з першої координаційної сфери. Взаємодія між атомами вважається парною. Взаємодія з вакансією приймається рівною нулю.

При побудові рівноважної фазової діаграми бінарного сплаву в плоскій квадратній ґратці використовуються наступні енергії парної взаємодії: $\Phi_{AA} = \Phi_{BB} = -3.000 \cdot kT_0$, $\Phi_{AB} = -3.225 \cdot kT_0$, $\Phi_{AB'} = \Phi_{A'B} = \Phi_{AB} + 0.500 \cdot kT_0$, $\Phi_{A'B'} = \Phi_{AB} - 1.850 \cdot kT_0$, де k – стала Больцмана, $T_0 = 500K$.

Наведені значення парних енергій забезпечують такі властивості змодельованої системи:

- 1) невелика відмінність у взаємодії різносортих атомів у твердому розчині передбачає перемішування компонентів до впорядкування при будь-якій температурі;
- 2) значна різниця енергії зв'язку атомів у впорядкованій фазі ($\Phi_{AB'}$) і енергії взаємодії різносортих атомів у розчині (Φ_{AB}) визначає значну термодинамічну вигідність впорядкованої фази;
- 3) послаблення зв'язку атомів впорядкованої фази з атомами розчину ($\Phi_{AB'}$ й Φ_{AB}) суттєво збільшує поверхневу енергію, що сильно впливає на розмір критичного зародку, а також і на рівноважний розмір впорядкованої області [4].

Енергія активації стрибка атома є різницею енергії системи у сідловій точці при стрибку та її енергії при вузловому положенні атома [4]. При цьому енергія сідлової конфігурації приймається однаковою для усіх стрибків та вибирається за умовний початок відліку енергії, таким чином енергія активації рівна енергії у вузловому положенні, узятій зі знаком «мінус» (рис. 1).

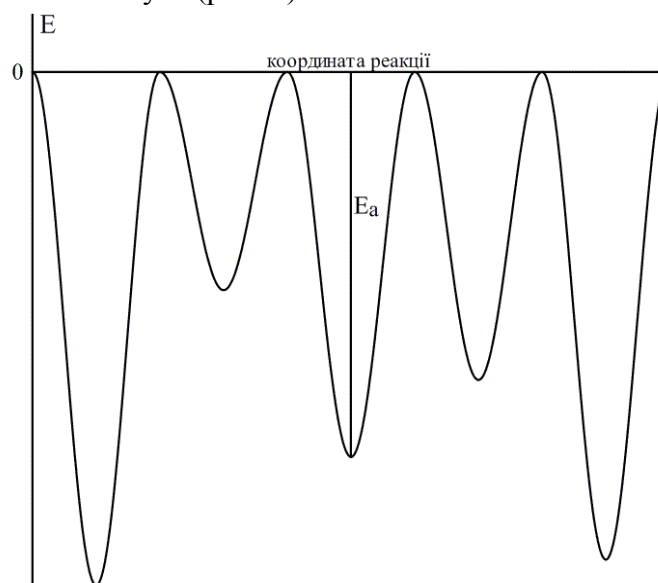


Рис. 1. Визначення енергії активації, при однакових енергіях сідлової конфігурації.

Відповідно до алгоритму моделювання обраховуємо енергію зв'язку атомів, сусідніх з вакансією, зі своїми сусідами. Потім обчислюється імовірність того, що у наступній конфігурації саме i -тий атом серед усіх сусідів опиниться у вакантному вузлі, а вакансія перейде на його місце:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{j=1}^4 e^{-\frac{E_j}{kT}}} \quad (1)$$

де E_i – енергія активації стрибка i -того сусіда, k – стала Больцмана, T – температура.

Алгоритм дозволяє здійснювати «стрибки» атома у кожному циклі програми. Хоча даний метод дозволяє обчислювати фізичний час процесу за умов відомої частоти «спроб», ми користувалися поняттям «Монте-Карло кроку» [5]; кількість стрибків вакансії розділена на кількість атомів у системі. Час, розрахований у таких одиницях при достатній статистиці пропорційний фізичному часу. Після дифузійної релаксації системи (вихід часової залежності об'єму впорядкованої фази на асимптоту)

обчислюємо рівноважну концентрацію розчину, виходячи із збереження кількості атомів, як усереднення асимптотичних значень концентрації.

Результати

Введення залежності енергії взаємодії від локального оточення, як виявилось, дає можливість отримувати результати комп'ютерного експерименту близькі до реальних систем. Результати реалізації описаної процедури в комп'ютерному експерименті наведено на рис. 2.

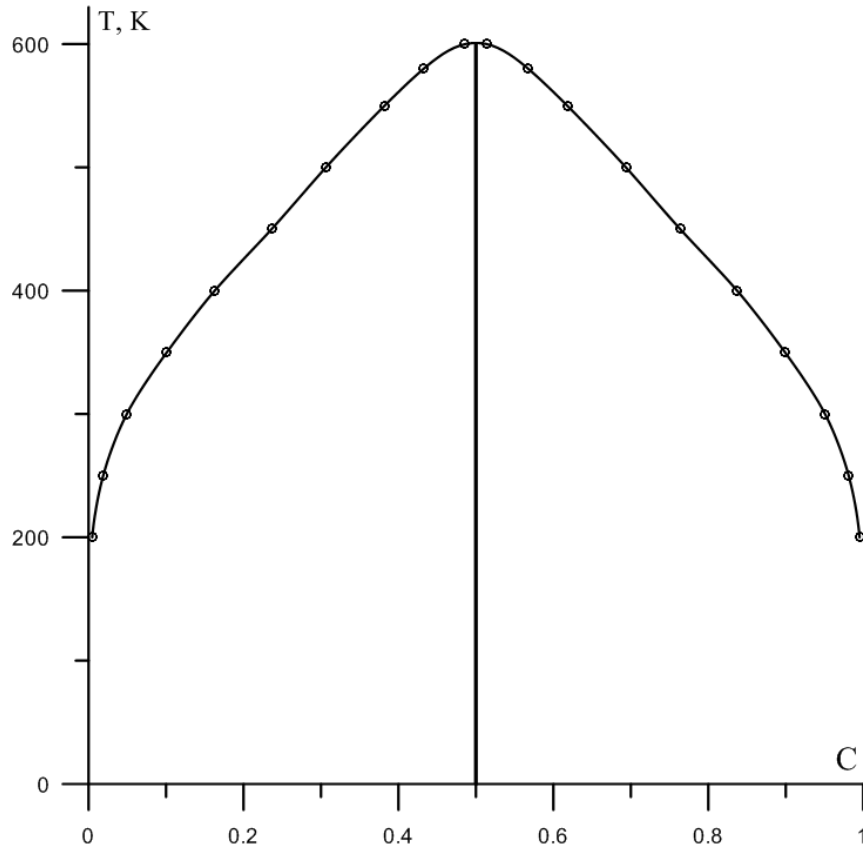


Рис. 2. Рівноважна фазова діаграма бінарного сплаву в плоскій квадратній ґратці.

Якщо відома форма куполу, ми можемо розв'язати обернену задачу, тобто можемо визначити значення парних енергій взаємодії. Алгоритм програми залишається незмінним. Якщо рівноважна концентрація при відповідній температурі перевищує бажану, то потрібно збільшити енергію зв'язку у розчині і повністю повторити процедуру. В іншому випадку енергію зв'язку зменшуємо. Даний підхід визначення парних енергій взаємодії подібний до методу дихотомії.

Для задання тестових діаграм стану довільної форми нами було запропоновано криві фазової рівноваги, задані як поліноміальні функції концентрації:

$$F_1 = 1800(x - 0.6)^3 + 250x^2 + 550,$$

$$F_2 = 1100(x - 0.65)^3 - 100x^2 + 550.$$

Їхні графіки близькі до отриманої раніше рівноважної фазової діаграми бінарного сплаву з постійними парними енергіями. За допомогою вище описаного алгоритму були підібрані такі набори парних енергій міжатомної взаємодії при кожній заданій температурі, що забезпечують максимальну близькість точок рівноваги до заданих кривих – вони позначені відповідними маркерами на графіках (рис. 3).

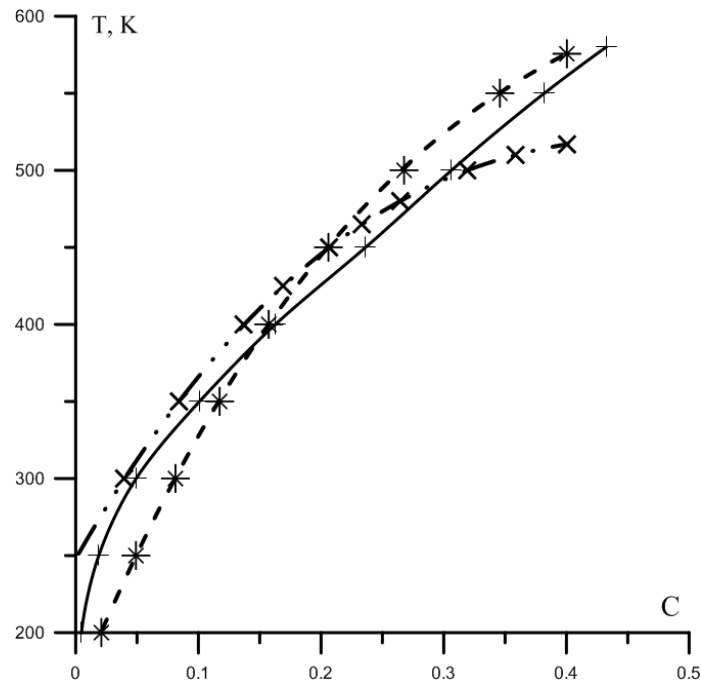


Рис. 3. Фазові діаграми бінарного сплаву в плоскій квадратній ґратці. Суцільною лінією – фазова діаграма з постійними значеннями енергій парної взаємодії. Штрихпунктирною і штрихпунктирною з двома крапками – графіки F_1 та F_2 відповідно. Точки, отримані шляхом МК-моделювання позначено відповідними хрестиками.

Під час побудови фазових діаграм заданої форми ми змінювали лише значення енергії $\Phi_{A'B'}$, що забезпечує досить точне наближення, як це видно з графіків на рис. 3. Отриманий набір значень парних енергій дуже точно може бути апроксимований поліноміальними функціями температури. Вони наведені на рис. 4.

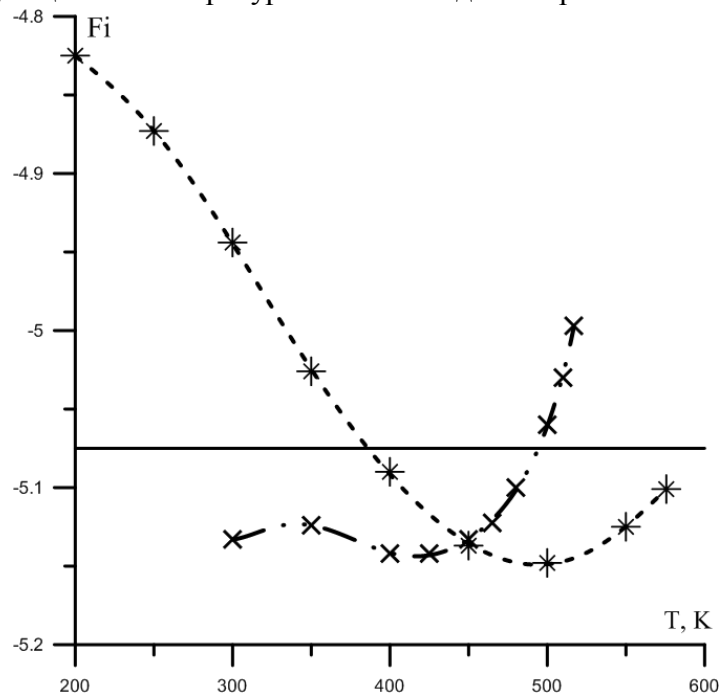


Рис. 4. Графік температурної залежності енергії взаємодії різносортних атомів у впорядкованій фазі, що забезпечують криві фазової рівноваги на рис. 2 у відповідних позначеннях.

Висновки

У даній роботі реалізовано модифікацію Монте-Карло схеми вакансійної дифузії з урахуванням залежності енергій парної взаємодії атомів (модель Ізінга) від локального оточення і температури. Така модифікація традиційної схеми, з одного боку, дозволяє отримувати проміжні впорядковані фази з високим ступенем гомогенності (що неможливо у інших, традиційних схемах розрахунку), та, з іншого, дозволяє у значних межах варіювати точки фазової рівноваги у бінарному сплаві.

Отримано рівноважну фазову діаграму для модельної системи при спеціально підібраних потенціалах парної взаємодії.

Побудовано задані куполи розпаду за допомогою комп'ютерної моделі шляхом спеціального підбору потенціалів парної взаємодії. У випадку симетричної взаємодії компонентів сплаву виявилось можливим здійснити підбір модельних фазових діаграм шляхом варіації лише одного керуючого параметра – енергії взаємодії атомів різного сорту у впорядкованій фазі.

Література

1. Ковальчук А. О. Дослідження термодинаміки розпаду сплаву в наносистемах у результаті фазового переходу першого роду шляхом моделювання вакансійної дифузії методом Монте-Карло // Український фізичний журнал. – 2001. – №12 – С. 1304-1309.
2. Pasichnyy M. O., Gusak A. M. Modeling of Phase Competition and Diffusion Zone Morphology Evolution at Initial Stages of Reaction Diffusion // Defect and Diffusion Forum. – 2005. – Vols. 237-240. – P. 1193-1198.
3. Пасічний М. О. Монте-Карло дослідження початкових етапів реакційної дифузії у мультишарах // Вісник Черкаського національного університету. – 2007. – Вип.114. – С. 65-72.
4. Ковальчук А. О. Кінетика Початкової стадії реакційної дифузії: дисертація на здобуття ступеня кандидата наук з фізико-математичних наук / Ковальчук А.О. – К., 2002. – 121 с.
5. Запорожець Т. В. Методи комп'ютерного моделювання дифузійних процесів // Вісник Черкаського університету. – 1998. – Вип.5. – С. 13-31.

Аннотация. *О.В. Кравчук, А.О. Ковальчук. Монте-Карло моделирование образования стехиометрических промежуточных фаз с сильной зависимостью межатомного взаимодействия от ближнего порядка. В работе представлена компьютерная модель для симуляции протекания диффузии в бинарных металлических сплавах с учетом зависимости энергий взаимодействия атомов от окружения по методу Монте-Карло. Получена равновесная фазовая диаграмма типа распада для модельной системы при специально подобранных энергиях взаимодействия. Получены аналитически заданные купола распада при помощи компьютерной модели.*

Ключевые слова: фазовые переходы первого рода, фазовое равновесие, стехиометрия, бинарный сплав, метод Монте-Карло.

Summary. *O.V. Kravchuk, A.O. Kovalchuk. Monte-Carlo modeling of the stoichiometric intermediate phases with strong dependence of interatomic interaction on the short range order. The paper presents a computer model for simulation of diffusion proceeding in binary metallic alloys with taking into account the dependence of interatomic interaction energy on their arrangement by Monte-Carlo technique. The equilibrium phase diagram of decomposition type for the model system at specially fitted interacting energies*

was obtained. Analytically given decomposition cupolas were obtained by the computer simulating model.

Keywords: first-order phase transitions, interphase equilibrium, stoichiometry, binary alloy, Monte-Carlo technique.

Одержано редакцією 22/07/2013

Прийнято до друку 09/08/2013

УДК 538.9

PACS 66.30.-h

Д.О. Зраєв, С.В. Корнієнко

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РОСТУ ФАЗИ ПІД ДІЄЮ ПОСТІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ В СИСТЕМІ МІДЬ-ОЛОВО

Проведено експериментальне дослідження кінетику росту нової фази в системі мідь-олово при електроперенесенні з густиною струму 10^8 A/m^2 . Показано, що ріст фази на аноді відбувається швидше ніж на катоді. Кінетика росту фази відповідає лінійному часовому закону.

Ключові слова: реакційна дифузія, бінарна система, електроперенесення, кінетика росту.

Вступ

Сучасні тенденції розвитку технологій: зменшення розмірів інтегральних мікросхем, збільшення їх потужності, та зростання щільності з'єднань, призвели до суттєвішого прояву явища електроперенесення. Саме з цим пов'язана проблема часткового чи повного руйнування лютневих з'єднань, та замикання провідників в приладах мікроелектроніки [1-6]. Електричний струм також суттєво впливає на процес утворення інтерметалевих сполук між люттю і підкладкою в електроніці, а також на електричні та механічні властивості таких з'єднань, тому зараз продовжує досить інтенсивно вестись робота по вивченню таких реакцій як, мідь-лють і нікель-лють [7, 8].

Експериментально встановлено, що пропускання постійного струму в процесі реакційної дифузії може впливати не тільки на кінетику росту фаз, але навіть на фазовий склад зони. Перша відома модель фазоутворення і конкуренції інтерметалічних фаз у присутності зовнішнього струму була запропонована Гуровим і Гусаком [7]. З неї слідує, що електроперенесення призводить до поступової зміни кінетики росту ширини нової фази: від параболічної ($\Delta x^2 \sim t$) до лінійної ($\Delta x \sim t$) у випадку коли напрямок електричного струму сприяє росту фази (напрямок руху електронів співпадає з напрямком дифузії найбільш рухливого компонента). Як що ж електричний струм перешкоджає росту нової фази (напрямок руху електронів протилежний до напрямку дифузії найбільш рухливого компонента) то ріст фази постійно сповільнюється поки зовсім не припиниться. Ці висновки були

експериментально підтверджені в роботах Чена та ін. [8-9] для густин струмів $5 \times 10^6 \text{ А/м}^2$.

Метою роботи було дослідити вплив ефекту полярності на кінетику росту нової фази в системі Cu-Sn при електроперенесенні з густиною струму 10^8 А/м^2 .

Для проведення даного експерименту була створена принципово нова схема дослідження електроперенесення в системі мідь-олово (рис. 1). Новизна полягає у тому, що мідні електроди на яких відбувається реакційна дифузія, не були сполучені між собою спільним шаром олова, як це робилось у більшості експериментів з електроперенесення. При такій конструкції досліджуваної системи олово між катодом та анодом розділяється залізною пластиною, що запобігає перенесенню атомів міді від катода до аноду і їх впливу на кінетику росту нової фази.

Методика проведення експерименту

Для виготовлення зразка було використано: 2 мідні дротинки діаметром $d = 0.204 \text{ мм}$ з пошліфованим та очищеним торцем, гранульоване чисте олово, залізна пластинка, що служила провідною підкладкою для електродів.

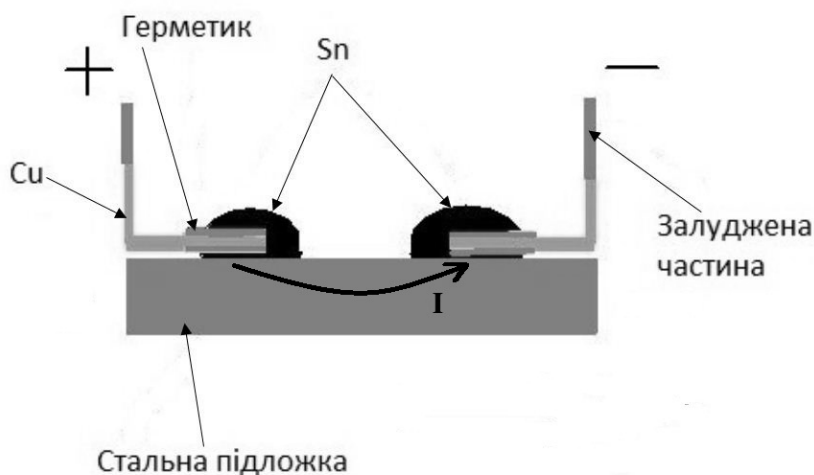


Рис.1. Схема зразка для дослідження електроперенесення в системі мідь-олово.

За допомогою чистого олова мідні дротинки були залужені та припаяні до залізної пластинки так, щоб між торцем мідної дротинки і залізом був прошарок олова. Оброблені торці дротинок покриті краплями олова масою 255 мг. Їх розташовують так, щоб краплі від двох дротинок не зливалися. За цієї умови атоми міді одного зразка не зможуть перейти до другого зразка через олово.

На одну з дротинок було подано «+», а на іншу «-» від джерела постійного струму. Ізоляція мідних зразків та додатково нанесений герметик забезпечували проходження струму тільки через поперечний переріз дротини, по чіткій границі «мідь-олово», що дозволяє контролювати густину струму.

Експеримент проводився для різних часів відпалу: 50 год., 70 год., 80 год., 100 год. при температурі 175°C та при густині струму – 10^8 А/м^2 .

Вивчення мікроструктури системи Cu-Sn здійснювалося за допомогою металографічного мікроскопу ПМТ-3, який забезпечує збільшення 488х.

Підготовка шліфа зразка включала: механічну обробку за допомогою абразивного паперу, полірування з використанням дрібнодисперсного розчину Cr_2O_3 , травлення у реактиві, промивання у воді і підсушування.

Для мікротравлення шліфів використано наступний травник: 5 мл HCl + 95 мл H_2O (сам процес тривав протягом 2 хв) [10].

В результаті експерименту в дифузійній зоні (на торцях мідних дротинок) ростуть дві фази Cu_3Sn і Cu_6Sn_5 . Оскільки фаза Cu_3Sn достатньо вузька, то при аналізі вважали, що росте одна фаза ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$). Аналогічний підхід до оцінки кінетики росту нової фази був застосований у експериментах Ту [11].

Визначення середньої ширини нової фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) здійснено шляхом аналізу цифрових фотографій дифузійної зони за допомогою програми Adobe Photoshop.

Результати експерименту та їх аналіз

Ширина нової фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) на аноді є суттєво більшою ніж на катоді (рис. 2, 3), що є проявом ефекту полярності при реакційній дифузії під дією постійного електричного струму.

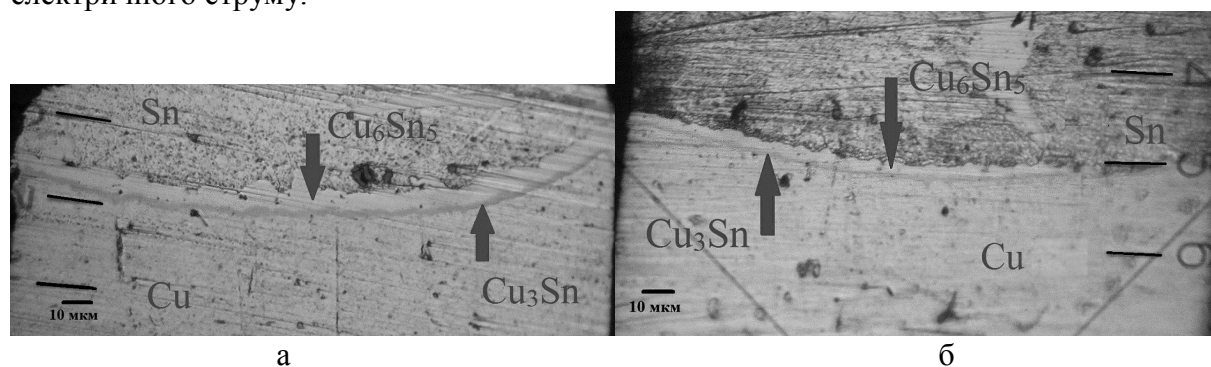


Рис. 2. Вигляд дифузійної зони системи Cu-Sn (а) – анод; (б) – катод. Час відпалу 30 год, температура 175 °С, густина струму 10^8 A/m^2 .

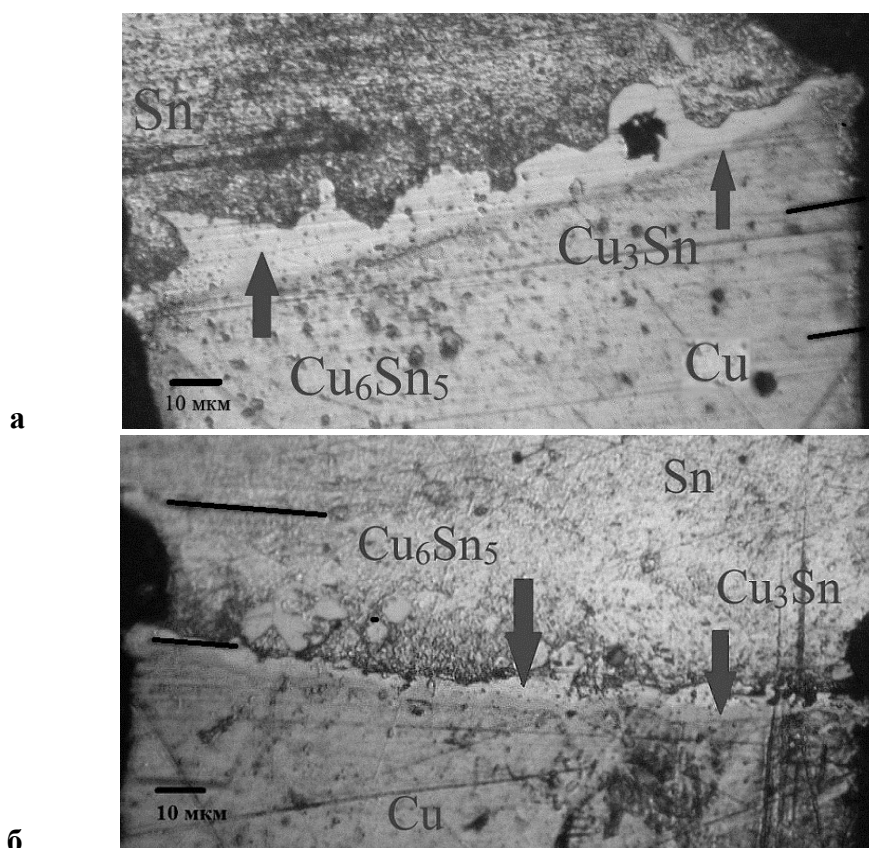


Рис. 3. Вигляд дифузійної зони системи Cu-Sn (а) – анод; (б) – катод. Час відпалу 100 год, температура 175 °С, густина струму 10^8 A/m^2 .

Залежності ширини фази від часу проведення експерименту має лінійний характер ($\Delta x \sim t$) як на катоді, так і на аноді (рис. 4). На зразках без проходження струму фаза росте за параболічним часовим законом ($\Delta x^2 \sim t$). Така кінетика росту спостерігалась у багатьох експериментах та узгоджується з моделлю цього процесу розвинутою Гуровим і Гусаком.

З іншого боку Ту, авторитетний і визнаний науковець та фахівець в галузі дифузії, отримав для системи мідь-лють (Sn-3.8% Ag-0.7% Cu) при електроперенесенні кінетику росту ширини нової фази, що відповідає параболічному часовому закону ($\Delta x^2 \sim t$) [11]. Такий закон росту фази пояснюється автором дією зворотних напруг, які виникають в результаті електроперенесення при великих густинах струмів ($10^7 - 10^8 \text{ А/м}^2$), вищих ніж у роботах [8-9].

В нашому експерименті густина струму була 10^8 А/м^2 , але мідні електроди не мали спільного прошарку олова, як у роботі Ту, і було отримано лінійну кінетику росту фази ($\Delta x \sim t$). Отже, параболічний закон росту ширини нової фази ($\Delta x^2 \sim t$) для схеми експерименту, коли мідні електроди з'єднані прошарком олова (або люті на його основі) може бути пов'язаний з значним перенесенням атомів міді від катода до анода для великих густин струмів.

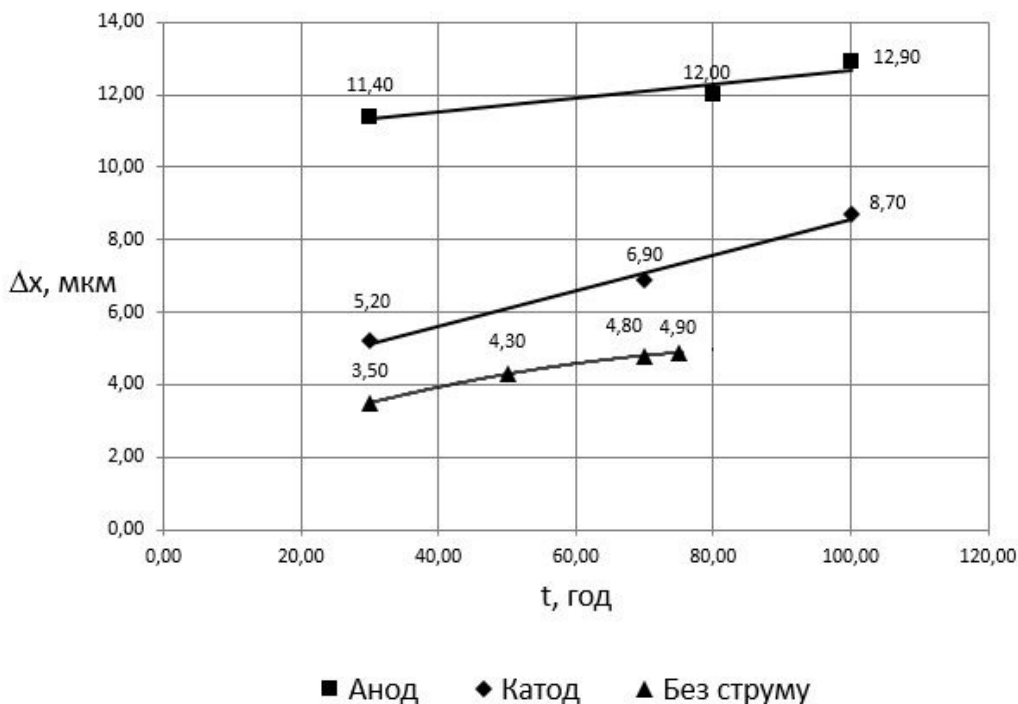


Рис. 4. Залежність середньої ширини нової фази від часу експерименту.
Температура 175°C , густина струму 10^8 А/м^2 .

Згідно рис.4 ріст фази при відсутності струму відбувається повільніше ніж на катоді, що суперечить теорії. Можливим поясненням цього факту є те, що температура в дифузійній зоні при електроперенесенні більша за температуру у пічці на $10-15^\circ\text{C}$ за рахунок джоулевого тепла, що виділяється під час проходження електричного струму. А тому для коректного співставлення результатів експериментів у випадку відсутності електричного струму, відпал потрібно проводити при вищій температурі на $10-15^\circ\text{C}$, в порівнянні з експериментами при пропусканні постійного струму. Повна відповідь на це питання потребує проведення додаткового дослідження.

Використовуючи дані отримані з експерименту був розрахований коефіцієнт взаємної дифузії нової фази.

Рівняння, які виражають швидкість росту ширини нової фази з урахуванням дії електричного струму в системі Cu-Sn мають вигляд [12]:

для катода

$$\frac{d(\Delta x_{kt})}{dt} = \frac{\tilde{D}}{c_{Cu}c_{Sn}} \frac{|\Delta c_{Cu}|}{\Delta x_{kt}} - \frac{E_x e}{kT} (D_{Cu}^* z_{Cu} - D_{Sn}^* z_{Sn}), \quad (1)$$

для анода

$$\frac{d(\Delta x_{an})}{dt} = \frac{\tilde{D}}{c_{Cu}c_{Sn}} \frac{|\Delta c_{Cu}|}{\Delta x_{an}} + \frac{E_x e}{kT} (D_{Cu}^* z_{Cu} - D_{Sn}^* z_{Sn}), \quad (2)$$

де E_x - проекція напруженості електричного поля на вісь OX; z_{Cu} , z_{Sn} - ефективні заряди атомів міді та олова; D_{Cu}^* , D_{Sn}^* - коефіцієнти ізотопної дифузії компонентів міді та олова у новій фазі; $\tilde{D}$ - коефіцієнт взаємної дифузії у новій фазі; Δx_{kt} , Δx_{an} - ширина нової фази на катоді та аноді, відповідно; c_{Cu} , c_{Sn} - середнє значення концентрації міді і олова у новій фазі.

З рівнянь (1) і (2) отримано вираз для розрахунку коефіцієнта взаємної дифузії в новій фазі:

$$\tilde{D} = \frac{c_{Cu}c_{Sn} \cdot \left(\frac{d\Delta x_{kt}}{dt} + \frac{d\Delta x_{an}}{dt} \right)}{\Delta c_{Cu} \cdot \left(\frac{1}{\Delta x_{kt}} + \frac{1}{\Delta x_{an}} \right)} \quad (3)$$

Використовуючи вираз (3) було розраховано значення коефіцієнта взаємної дифузії для фази, що росте: $\tilde{D} = 3,1 \times 10^{-17} \text{ м}^2 / \text{с}$.

Висновки

1. Результати експерименту показали, ізотермічний ріст нової фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) в системі мідь-олово при пропусканні постійного електричного струму густиною 10^8 А/м^2 відбувається за лінійним часовим законом, що узгоджується зі схожими експериментальними дослідженнями та теоретичними передбаченнями.

2. На основі отриманих в роботі даних можна стверджувати, що у випадку існування спільного прошарку люті (на основі олова) між мідними електродами при великих густинах струмів (10^8 А/м^2) перенесення атомів міді від катода до анода через цей прошарок може суттєво впливати на кінетику росту нової фази під час ізотермічного відпалу.

Література

1. Tu K. N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 94. – P. 5451 – 5473.
2. Gan H., Choi W. J., Xu G., Tu K. N. Electromigration in Solder Joints and Solder Lines // JOM. – 2002. – V. 54. – P. 34-37.
3. Liu C. Y., Chen C., Mal A. K., Tu K. N. Direct correlation between mechanical failure and metallurgical reaction in flip chip solder joints // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 85. – P. 3882 – 3886.

4. Lee T. Y., Tu K. N., Frear D. R. Electromigration of eutectic SnPb and SnAg_{3.8}Cu_{0.7} flip chip solder bumps and under-bump metallization // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – P. 4502 – 4508.
5. Choi W. J., Yeh E. C. C., Tu K. N. Mean-time-to-failure study of flip chip solder joints on Cu/Ni(V)/Al thin-film under bump metallization // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 90. – P. 5665 – 5671.
6. Chao B., Chae S., Zhang X., Lu K. Im J., Ho P. S. Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu–Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing // Acta Materialia. – 2007. – V. 55. – P. 2805 – 2814.
7. Gurov K. P., Gusak A.M. On the theory of phase growth in the diffusion zone during mutual diffusion in an external electric field // Phys Met Metallogr. – 1981. – V. 52. – P. 75 – 81.
8. Chen C. M., Chen S.W. Electromigration effect upon the Sn–0.7 wt% Cu/Ni and Sn–3.5 wt% Ag/Ni interfacial reactions // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – P. 1208 – 1214.
9. Chen S. W., Chen C. M. Electromigration effects upon interfacial reactions // JOM. – 2003. – V. 55. – P. 62 – 67.
10. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления, – М.: Металлургия, 1988. – 400 с.
11. Gan H., Tu K. N. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – P. 063514.
12. Кузьменко П. П. Электроперенос, термодиффузия и диффузия в металлах, – К.: Высшая школа, 1983. – 152 с.

Аннотация. Д.А. Зраев, С.В. Корниенко. Экспериментальное исследование кинетики роста фазы под воздействием постоянного электрического тока в системе медь-олово. Проведено экспериментальное исследование кинетики роста новой фазы в системе медь-олово при электропереносе с плотностью тока 10^8 A/m^2 . Показано, что рост фазы на аноде происходит быстрее, чем на катоде. Кинетика роста фазы соответствует линейному временному закону.

Ключевые слова: реакционная диффузия, бинарная система, электроперенос, кинетика роста.

Summary. D.O. Zraev, S.V. Kornienko. Experimental investigation of the phase growth kinetics under the constant electric current in the Cu-Sn system. Experimental research the kinetics of growth of a new phase in the copper-tin at a current density of electromigration 10^8 A/m^2 was performed. It is shown that the phase growth on the anode faster than on the cathode. Growth kinetics of phase corresponds to a linear time law.

Keywords: reaction diffusion, binary system, electromigration, growth kinetics.

Н.В. Сторожук

КОНКУРЕНЦІЯ ТЕЧІЇ ГРАТКИ ТА ГРАДІЄНТА НАПРУГ

У роботі розглянуто конкуренцію двох компенсуючих ефектів: течії ґратки та градієнта напруг. Отримано розподіл відношення кіркендаллової швидкості до градієнту напруг вздовж дифузійної зони.

Ключові слова: дифузія, течія решітки, градієнт напруг, нерівноважні вакансії.

Вступ

Процес взаємної дифузії, хоч і описується формально із певним наближенням законами Фіка в лабораторній системі відліку, насправді є сукупністю багатьох взаємопов'язаних процесів, викликаних градієнтами концентрацій компонентів. А саме, різна рухливість компонентів призводить до некомпенсованості їхніх потоків. Для компенсації зустрічних потоків система може реалізувати різні, альтернативні механізми:

1) в системі може виникнути компенсуюча термодинамічна сила:

а) градієнт напруг (backstress)

б) градієнт концентрації вакансій, який додасть дрейфові вклади у потоки кожного з компонентів, при цьому сповільнить швидший компонент і пришвидшить повільний, тому в результаті зустрічні потоки компонентів вирівнюються.

2) в системі може виникнути некомпенсований потік вакансій в сторону швидшого компонента:

а) якщо в системі є достатня кількість крайових дислокацій, тобто недобудованих екстра площин, то зайві вакансії будуть зникати на дислокаціях, розбираючи екстра площини на боці швидшого компонента. На боці повільнішого компонента вакансії будуть створюватись, добудовуючи при цьому екстра площини. В результаті матеріал між областю розбирання екстра площин та областю добудови екстра площин буде зсуватись в сторону швидшого компонента. Це явище відоме з 1947 року під назвою ефекту Кіркендала [1].

б) якщо дислокацій немає або вони "отруєні" домішками і не можуть поглинати чи народжувати вакансії, то на перший план виходять пори. Зайві вакансії, які зайшли в область швидшого компонента, створюють пересичення, яке веде до зародження і росту пор зі сторони швидшого компонента. Це явище у країнах СНД називають ефектом Френкеля, а в інших – Кіркендалловим пороутворенням [2].

Таким чином система повинна вибрати шлях компенсації потоків – компенсуючою силою (градієнтом напруг або градієнтом концентрації вакансій) чи потоком вакансій.

Конкуренція двох компенсуючих ефектів: течії решітки та градієнта напруг

В даній роботі ми розглянемо випадок, коли компенсація потоків компонентів може досягатись як ефектом Кіркендалла (течією решітки), так і градієнтом напруг.

У роботі [3, ст. 168-172] проаналізовано ситуацію, коли швидкість міток достатньо велика, тобто $D_1 \gg D_2$, а концентрації компонентів не сильно відрізняються ($c_1 \approx c_2$). Спільний розв'язок рівнянь Даркена для $\tilde{D}$ та v – швидкості руху кіркендаллової площини призвів до від'ємного значення одного з парціальних коефіцієнтів дифузії (досліджувалась взаємна дифузія у β -латуні (ГЦК ґратка),

системах $Nb-V$, $Mo-Ti$ (ОЦК ґратка)). У зв'язку з цим Швіндлерманом та Бокштейном дана ситуація, що склалася при ефекті Кіркендалла, була розглянута з урахуванням осмотичного ефекту.

Різниця рухливостей компонентів бінарного рідкого розчину призводить до виникнення у розчині осмотичного тиску (або дифузійного тиску). Це термодинамічний ефект, тому що причиною його виникнення є прагнення системи до вирівнювання хімічних потенціалів компонентів в усіх точках розчину, тому причина осмотичного тиску залежить від різниці хімічних потенціалів (у розбавленому розчині – концентрацій) і перетворюється в нуль, коли концентрації співпадають. Однак осмотичний тиск реалізується завдяки кінетичним причинам – різниці рухливостей. Тому тиск зростає при збільшенні різниці рухливостей компонентів і перетворюється в нуль, коли рухливості співпадають, навіть при наявності різниці концентрацій. Осмотичний тиск виникає при швидкій дифузії по межах зерен та повільному переході у зерно.

У роботі [3] процес взаємної дифузії розглянуто через введення у вираз для рушійної сили доданку, який враховує градієнт тиску:

$$X_i = -kT \nabla \ln c_i - \Omega \nabla p. \quad (1)$$

З рівнянь для потоків у нерухомій системі координат і умови постійності об'єму впливає, що

$$\nabla p = \frac{kT}{\Omega} \frac{D_2 - D_1}{D_1 c_1 + D_2 c_2} \nabla c_1. \quad (2)$$

З рівняння (2) видно, що градієнт тиску пропорційний різниці парціальних коефіцієнтів дифузії і зникає при відсутності градієнту концентрацій.

Вводячи $\tilde{D}$ через потік $j_i = -\tilde{D} \nabla c_i$ маємо:

$$\frac{1}{D_{осм}} = \frac{c_1}{D_2} + \frac{c_2}{D_1} \Rightarrow D_{осм} = \frac{D_1 D_2}{D_1 c_1 + D_2 c_2}. \quad (3)$$

Розрахунок за формулою (3) ніколи не призводить до від'ємних коефіцієнтів дифузії. Дійсно з (3) випливає, що

$$D_1 = \frac{D_{осм} D_2 c_2}{D_2 - c_1 D_{осм}}. \quad (4)$$

Аналогічну ідею було висунуто у роботі [4] для випадку електроміграції – введено компенсуючі сили:

$$X_1 = -\nabla \mu = -\frac{\Omega d\sigma}{dx}, \quad X_2 = -\nabla \phi = E,$$

де X_1 – рушійна сила, викликана напругою σ в чистому металі, X_2 – рушійна сила, викликана електричним полем напруженістю E та потенціалом ϕ .

У роботі [5] досліджено тонкі алюмінієві плівки та припой на основі олова. Показано, що у тонкому зразку площинам рухатись немає куди через гарне зчеплення з оксидним шаром та підложкою, тому компенсація потоків виникає через градієнт напруг. У порівняно великих зразках (припой на основі олова) потоки вирівнюються завдяки ефекту Кіркендалла і градієнту напруг.

Коефіцієнт взаємної дифузії при конкуренції ефекту Кіркендалла та градієнту напруг

Як було сказано вище, потоки обох компонентів можуть бути зрівняні градієнтом напруг, в якості альтернативи до течії решітки. Набарро і Херрінг використали ідею градієнта напруг для опису експериментів по електроміграції в алюмінієвих смужках.

Кіркендалловий рух ґратки і повзучості Набарро-Херрінга – це зовсім різні механізми: при повзучості атоми рухаються індивідуально, що призводить до руху зовнішніх меж при нульовій швидкості внутрішньої площини ґратки. При кіркендалловій течії ґратки кожна площина ґратки рухається як ціле. Наша ідея в тому, що цей рух, зрештою, також обумовлено градієнтом напруг. Тому, оскільки ми розглядаємо дисипативні системи, а не ньютонівські механічні системи, швидкість кіркендаллового зміщення повинна бути також пропорційна градієнту напруги: $u \sim \frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x}$. Швидкість повзучості

буде $v_{\text{creep}} \approx \frac{c_A D_A^* + c_B D_B^*}{kT} \frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x}$. Введемо невідомий (поки для нас) безрозмірний параметр χ для опису невідомого зв'язку між швидкістю кіркендалла і градієнтом напруг:

$$u = \chi \frac{c_A D_A^* + c_B D_B^*}{kT} \frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x}. \quad (5)$$

Ми розглянули загальний випадок, коли обидва чинники – кіркендаллове зміщення і градієнт напруг – слугують як вирівнювачі потоків:

$$\Omega I_{B,A} = -D_{B,A}^* \phi \frac{\partial c_{B,A}}{\partial x} + \frac{c_{B,A} D_{B,A}^*}{c_V} \frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x} + c_{B,A} u, \quad (6)$$

$$\Omega I_A + \Omega I_B = \text{const} = 0. \quad (7)$$

Елементарна алгебра дає наступний розв'язок рівнянь (5-7) для швидкості Кіркендалла u , для градієнта напруг $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ і потоків ΩI_B при взаємній дифузії в лабораторній системі відліку:

$$\begin{aligned} u &= \frac{\chi}{\chi+1} (D_B^* - D_A^*) \phi \frac{\partial c_B}{\partial x}, \\ \frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x} &= \frac{1}{\chi+1} \frac{D_B^* - D_A^*}{c_A D_A^* + c_B D_B^*} \phi kT \frac{\partial c_B}{\partial x}, \\ \Omega I_B &= - \left[(c_A D_B + c_B D_A) \frac{\chi}{\chi+1} + \frac{D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B} \frac{1}{\chi+1} \right] \frac{\partial c_B}{\partial x}. \end{aligned}$$

Таким чином, ефективний коефіцієнт взаємної дифузії виявляється лінійною комбінацією коефіцієнтів Даркена ($\tilde{D} = D_A c_B + D_B c_A$) і Швіндлермана/Бокштейна (ШБ) або Назарова/Гурова (НГ) (рівняння (4)):

$$\tilde{D}^{\text{all}} = (c_A D_B + c_B D_A) \frac{\chi}{\chi+1} + \frac{D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B} \frac{1}{\chi+1}. \quad (8)$$

При $\chi \rightarrow \infty$ отримаємо випадок Даркена, при $\chi \rightarrow 0$ – ШБ або НГ. Ми не виключаємо можливість того, що $\chi = \chi(t)$, тоді в процесі взаємної дифузії матимемо поступовий перехід від ШБ до Даркена.

Альтернативний шлях зв'язку ефекту Кіркендалла та градієнту напруг

Нещодавно авторами [6] було запропоновано ще один шлях зв'язку ефекту Кіркендалла та градієнту напруг. Було представлено перший простий аналітичний опис процесу взаємної дифузії, з урахуванням конкуренції між течією ґратки (ефектом Кіркендалла), нерівноважними вакансіями та напругами. Авторами показано, що

утворюються дві підзони дифузії, які пов'язують швидкий і повільний дифузанти, а також, що в процесі взаємної дифузії напруги не зникають.

Одночасна еволюція концентраційних профілів, течія ґратки, напруги та нерівноважні вакансії визначають дифузійний потенціал, що є сумою хімічних потенціалів, напруг і вакансій. Авторами [6] були знайдені основні рівняння (9) і (10), які утворюють повний набір для опису еволюції перемішування і напруг у процесі взаємної дифузії при незначній концентрації нерівноважних вакансій і постійних коефіцієнтах дифузії компонентів:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\left[D_B^* + (D_A^* - D_B^*) N_B \right] \varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} \right) - \Omega \frac{D_B^* - D_A^*}{kT} \frac{\partial}{\partial x} \left(N_B (1 - N_B) \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right), \quad (9)$$

$$\frac{\Omega}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = - \frac{B \Omega}{3kT} \frac{\partial}{\partial x} \left((D_B^* - D_A^*) \varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} \right) + \frac{B \Omega}{3kT} \frac{\Omega}{kT} \frac{\partial}{\partial x} \left((N_A D_A^* + N_B D_B^*) \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \quad (10)$$

або

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = - \frac{B}{3} (D_B^* - D_A^*) \frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} \right) + \frac{B \Omega}{3kT} \frac{\partial}{\partial x} \left(\left[D_A^* + (D_B^* - D_A^*) N_B \right] \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right).$$

Результати

Використовуючи рівняння (9) та (10), спробуємо з'ясувати характер поведінки коефіцієнта χ . Для зручності співставлення отриманих результатів з прогнозованими в попередньому пункті статті ми визначили залежність $1/(\chi+1)$, що показує вплив напруг (осмотичного тиску за Швіндлерманом-Бокштейном [3, ст. 168-172]) на процес взаємної дифузії та $\chi/(\chi+1)$, що показує вплив ефекту Кіркендалла від координати площини зразка.

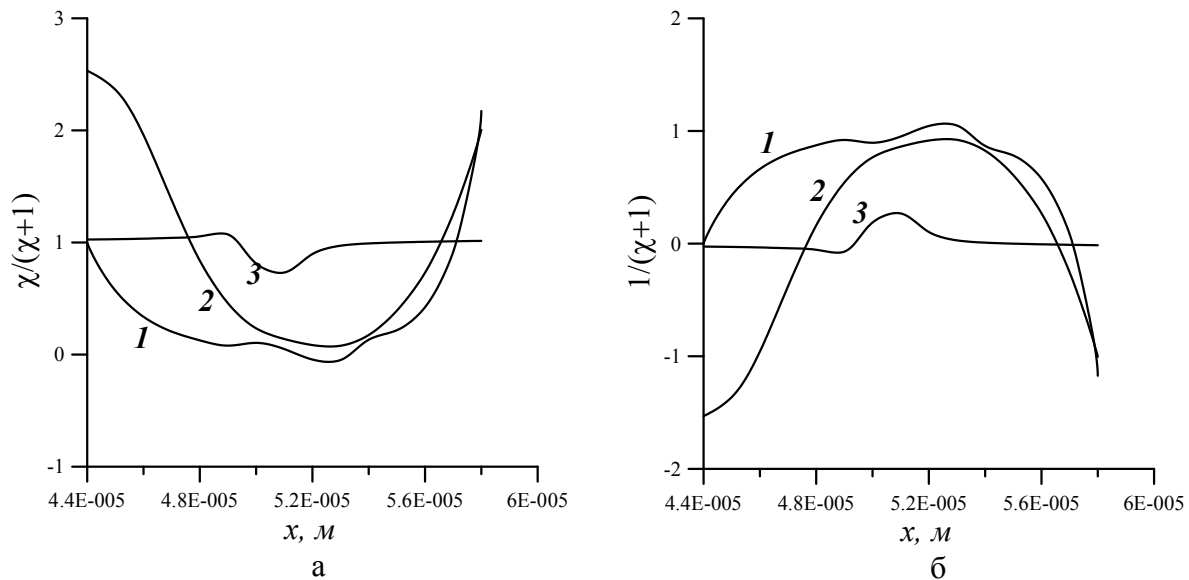


Рис. 1. Характер поведінки коефіцієнта χ при $D_A^* = 10^{-17} \text{ м} / \text{с}^2$, $D_B^* = 10^{-15} \text{ м} / \text{с}^2$, $T = 1000 \text{ К}$, $\sigma = 10^6 \text{ Па}$, $t = 50 \text{ год}$:

(а) – залежність $\chi/(\chi+1)$ від координати площини;

(б) – залежність $1/(\chi+1)$ від координати площини.

1 – $B = 10^{11} \text{ Па}$, 2 – $B = 10^{10} \text{ Па}$, 3 – $B = 10^8 \text{ Па}$.

З рисунків 1 а,б видно, що коли напруги великі ($B = 10^{11} \text{ Па}$), то в центрі дифузійної зони $\chi/(\chi+1) \rightarrow 0$, а отже, ми отримуємо коефіцієнт взаємної дифузії за Бокштейном-Швіндлерманом, що співпадає з прогнозованим нами результатом (див. рівняння (8)). Значення $B = 10^8 \text{ Па}$ було нами обране лише для того, щоб подивитись тенденцію поведінки коефіцієнта χ , бо насправді це досить малі напруги.

Висновки

Отже, якщо врахувати у рівнянні для потоків компонентів і градієнт напруг і швидкість руху ґратки, тобто розглянути конкуренцію двох ефектів, то ми отримаємо коефіцієнт взаємної дифузії, який змінюється від виразу Даркена (коли χ прямує до нуля) до виразу Назарова-Гурова або Бокштейна-Швіндлермана (коли χ прямує до нескінченності). Якщо розглядати строгу схему, яка включає врахування зміни напруги в результаті генерації, або анігіляції вакансій, то коефіцієнт χ насправді не є константою.

На основі описаної роботи, нами було визначено просторовий розподіл коефіцієнта χ . Отриманий результат показує, що припущення про пропорційність течії ґратки та градієнта напруг є коректним у випадку низького значення безрозмірного відношення $\frac{B\Omega}{kT}$. Крім того, χ може бути різним у різних частинах дифузійної зони.

Подяки

Авторка вдячна проф. А.М. Гусаку за постановку задачі, консультації під час її розв'язання та обговорення результатів.

Робота підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України (проект № Ф53.7/081) та Міністерством освіти і науки України.

Література

1. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc diffusion in alpha brass // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1947. – № 171. – P. 130-142.
2. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
3. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургиздат, 1974. – 279 с.
4. Tu K. N. Electronic thin-films reliability. – New York: Cambridge University, 2011. – 412 p.
5. Turlo V. V., Gusak A. M., Tu K. N. Model of phase separation and of morphology evolution in two-phase alloy // Philosophical Magazine. – 2013. – V. 93. – P. 2013-2025.
6. Gusak A., Wierzbka B., Danielewski M. Competition between Kirkendall shift and backstress in interdiffusion revisited – simple analytic model // Philosophical Magazine. – 2014. – V. 94. – P. 1153-1165.

Аннотация. Н.В. Сторожук. Конкуренция течения решетки и градиента напряжений. В работе рассмотрена конкуренция двух компенсирующих эффектов: течения решетки и градиента напряжений. Получено распределение отношения киркендалловой скорости к градиенту напряжений вдоль диффузионной зоны.

Ключевые слова: диффузия, течение решетки, градиент напряжений, неравновесные вакансии.

Summary. *N.V. Storozhuk. Competition between Kirkendall shift and backstress. The paper considers the competition of two effects (both compensating the difference of mobilities): lattice shift and backstress. The ratio of Kirkendall's velocity and backstress as a function of diffusion coordinate is found..*

Keywords: diffusion, lattice shift, backstress, non-equilibrium vacancies.

Одержано редакцією 23/07/2013

Прийнято до друку 05/08/2013

УДК 544.015, 517.958

PACS 81.15.-z, 02.70.Ns

В.М. Безпальчук

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ НАПИЛЕННЯ В СИСТЕМІ NI-AL МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

У роботі представлена комп'ютерна модель процесу наплення атомів нікелю на поверхню наноплівки з атомів алюмінію. Показано вплив початкових умов (температури, густини потоку) на сам процес наплення і формування структур на контакті. Комп'ютерне моделювання проводилось за допомогою класичного методу молекулярної динаміки з використанням ЕАМ потенціалу міжатомної взаємодії.

Ключові слова: молекулярна динаміка, система Ni-Al, наплення, твердий розчин, наноплівка, метод зануреного атому, радіальна функція розподілу.

Вступ

Мультишарові фольги широко використовуються для реалізації екзотермічної реакції у процесах само поширюваного високотемпературного синтезу [1]. Самопоширюваний високотемпературний синтез є одним із найбільш перспективних напрямків в сучасному матеріалознавстві. Речовини, які синтезуються вказаним методом, характеризуються набором оптимальних і ефективних властивостей. Дані властивості досягаються наявністю в структурі речовин фаз, що взаємодоповнюються комплексами фізико-хімічних, механічних та інших параметрів. Основною задачею високотемпературного синтезу традиційно є отримання порошкових композитних матеріалів для їх використання в якості різноманітного захисного покриття, з використанням методів плазмового, магнетронного чи детонаційного наплення [2-4]. Тому існує необхідність розробки фізичної моделі, яка б адекватно і якісно описувала даний процес, а також процес фазоутворення на контакті наноплівок, дозволяла підбирати геометричні і дифузійні параметри нанорозмірних фольг.

Наноплівки для мультишарових нанофольг найчастіше формуються за допомогою методу наплення одного металу на інший. В процесі такого наплення на контакті можуть виникати різні структури, від появи або відсутності яких може змінюватись механізм утворення фаз на інтерфейсі металів. В даній роботі досліджується проблема

впливу температури, густини потоку на формування структур на контакті під час такого напilenня.

Одним із шляхів вирішення окресленої проблеми є моделювання процесу напilenня на атомному рівні методом молекулярної динаміки (МД). У свою чергу постає необхідність в аналізі та дослідженні характеристик, що можуть впливати на результати напilenня, а також у поясненні причин появи тих чи інших структур на контакті [5].

Комп'ютерне моделювання

Як показали нещодавно проведені молекулярно-динамічні експерименти Ф. Бараса і О. Політано [6-8], безпосередній контакт монокристалу Ni і монокристалу Al може призводити до появи неупорядкованої першої фази. Є підстави вважати, що ця перша фаза може бути рідкою. Однак, якщо попереднє створення мультишарового зразка призводить до утворення сполук у твердому розчині на інтерфейсі між Ni та Al, то шлях подальшої еволюції може значно змінитись. Якщо рідкий розчин не виникне як перша фаза, то зміниться механізм зародкоутворення і наступної фази, тому дуже важливо дослідити, яка структура виникне або може виникнути на контакті Ni та Al у випадку напilenня одного металу на інший. При цьому стан контакту зон Ni і Al сильно залежить від умов напilenня (температура, густина потоку). Тому, як уже відмічено вище, є необхідність у дослідженні характеристик, що можуть впливати на результати напilenня, а також у поясненні причин появи тих чи інших структур на контакті. Одним з шляхів вирішення окресленої проблеми є моделювання процесу напilenня на атомному рівні методом молекулярної динаміки (МД).

Ця проблема аналізується методом МД з використанням потенціалу EAM (embedded-atom method – метод зануреного атому). EAM потенціал для методу МД, який ми використовуємо для системи Ni-Al, був розроблений Ю. Мішиним [9] для інтерметалічної сполуки B2-NiAl. Цей потенціал також широко використовується й для інших структур таких як: L12-Ni3Al, Ni, Al.

Моделювання процесу напilenня здійснювалось за допомогою програмного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), який є вільно поширюваним програмним забезпеченням для моделювання методом молекулярної динаміки [10, 11].

На початковій стадії система складається з шару Ni, висота якого 6 атомних площин. Шар металу має напрямок $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ та тип ґратки FCC (ГЦК - гранецентрована кубічна решітка). Висота шару Al $h \approx 12.18\ \text{\AA}$, довжини по осям $L_x = L_y = 81.74\ \text{\AA}$, але при цьому для осей OX, OY застосовані періодичні граничні умови. В ході роботи було проведено ряд МД експериментів процесу напilenня. В першому з них проводилось моделювання напilenня 1280 атомів нікелю на підкладку з 4800 атомів алюмінію за час 32 нс, при температурі $T=290\ \text{K}$ для мікроканонічного статистичного ансамблю NVT. Для порівняння проводилось моделювання за тих же параметрів, але для температури $T = 900\ \text{K}$.

При напilenні атоми Ni з'являлися на висоті 6 нм від поверхні підкладки у випадковому місці в межах площини $[0, L_x, 0, L_y]$ з періодом в 25 пс. Початкова швидкість кожного атому Ni складала $v = 900\text{--}1000\ \text{м/с}$ і була перпендикулярно направлено до площини підкладки.

Після проведення моделювання було помічено ознаки утворення кристалічних структур Ni-Al на поверхні зразка, і для підтвердження цього, був здійснений пошук структурного параметру для ближнього порядку розташування атомів різного сорту в кристалічному сплаві. Ближній порядок означає впорядковане розташування біля випадково вибраного атома деякого числа його найближчих сусідів.

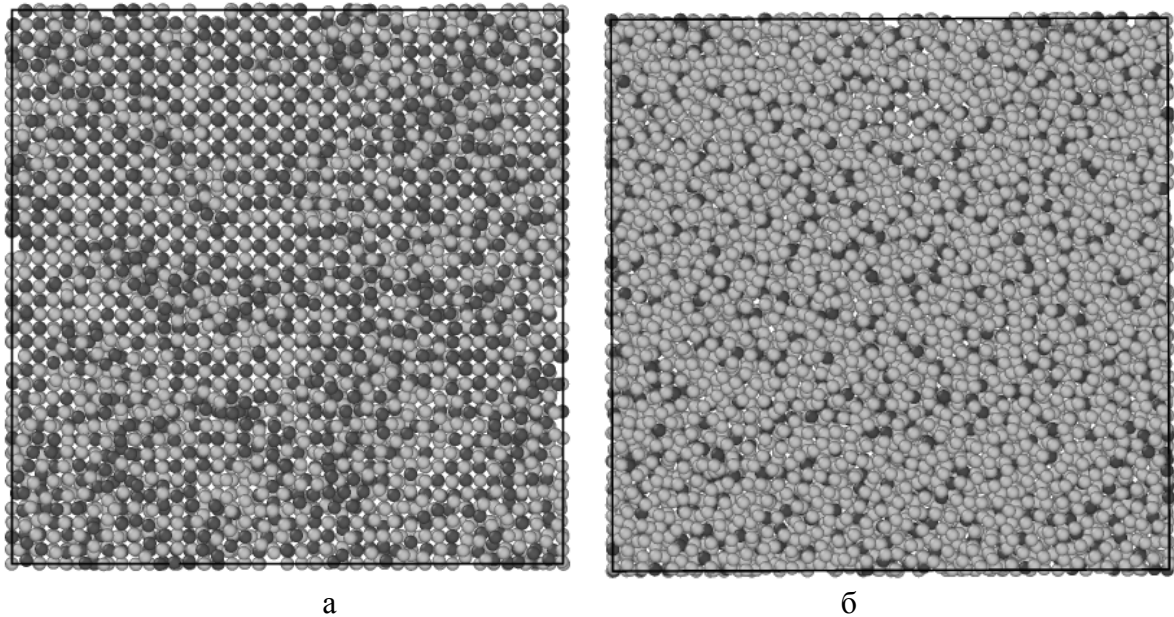


Рис. 1. Результати наплення атомів алюмінію на нікелеву поверхню:
 (а) – $t = 32$ нс, $T = 290$ К; (б) – $t = 32$ нс, $T = 290$ К.
 Атоми Ni і Al показані відповідно темно-сірими та світло-сірими сферами.

Розрахунки проводились для поверхневого прошарку атомів (в даному випадку поверхневими вважались атоми, що мають до 6 сусідів включно), для цього окремо обчислювались кількості пар атомів Al–Al, Ni–Ni, Al–Ni. Критерій ближнього порядку розраховувався за формулою

$$\varphi = \frac{N_{AB} - 2N_p C_A C_B}{N_p (1 - 2C_A C_B)}, \quad (1)$$

де C_A, C_B – концентрації атомів типу А і типу В, N_{AB} – кількість пар атомів різного типу, N_p – загальна кількість пар атомів. В результаті шуканий параметр становив $\varphi = 0.312$, а значення $N_{Al-Al} = 109$, $N_{Ni-Ni} = 48$, $N_{Al-Ni} = 158$, що може свідчити про наявність хоч і не дуже значного, але все ж упорядкування у промодельованому зразку, а отже і про можливість утворення структур Ni–Al в процесі наплення.

В другому випадку (рис.1 - б) була промодельована та ж сама система, але з іншою температурою ($T = 900$ К), при цьому можна бачити, що атоми Ni, які наплюються на поверхню, проникають глибше в шар Al, виштовхуючи атоми Al на поверхню, і вони тепер складають більшість поверхневих атомів у порівнянні з попереднім зразком.

В ході моделювання методом МД було проведено ряд експериментів процесу наплення при різних температурних режимах. На першому етапі наплення проводилось при підвищеній температурі, на іншому етапі наплення проводилось при кімнатній температурі з подальшим нагрівом. При порівнянні цих експериментів в моделі наплення з температурою 730 К, 830 К помічено утворення нової структури з ВСС (body-centered cubic – ОЦК – об'ємноцентрована кубічна) решіткою в зоні контакту, при цьому атоми алюмінію утворюють FCC (face-centered cubic – гранецентрована кубічна решітка). Дана структура залишається стійкою і після припинення наплення, при цьому можна припустити, що вона перешкоджає утворенню інших структур або ж рідини в цій зоні контакту. У випадку коли наплення велось при кімнатній температурі, кількість атомів у конфігураціях ОЦК-решітки порівняно незначна, і зі збільшенням температури після наплення не збільшується

(рис 4.). Для перевірки можливості утворення рідини у зоні контакту, що може характеризуватись значною кількістю неструктурованих атомів, модель була збільшена в розмірах. Для неї в подальшому були обраховані РФР.

Експерименти 1-2

На початковій стадії система складається з шару Al, висота якого 6 атомних площин. Шар Al має напрямок $\langle 001 \rangle$ та тип ґратки FCC (ГЦК). Висота шару Al $h \approx 16.2 \text{ \AA}$, довжини по осям $L_x = L_y = 36.45 \text{ \AA}$, але при цьому вздовж напрямку вісі OX та вісі OY застосовані періодичні граничні умови. В ході роботи було проведено моделювання наплення 1280 атомів нікелю на поверхню з 1300 атомів алюмінію. Моделювання для першого випадку проводилось за час 55 нс, і температурі $T=730 \text{ K}$ для мікроканонічного статистичного ансамблю NVT. На першому етапі відбувалось наплення протягом 35 нс, після цього (другий етап) підтримувалась постійна температура 730 K протягом 20 нс. В другому експерименті цей же зразок наплювався при температурі 830 K. Для обох випадків маємо утворення плівки Ni-Al, яка має ОЦК-структуру решітки. Кількість атомів, що належить даній структурі, росте з процесом наплення, але після певного періоду часу стабілізується і залишається сталою і після припинення наплення (рис. 3).

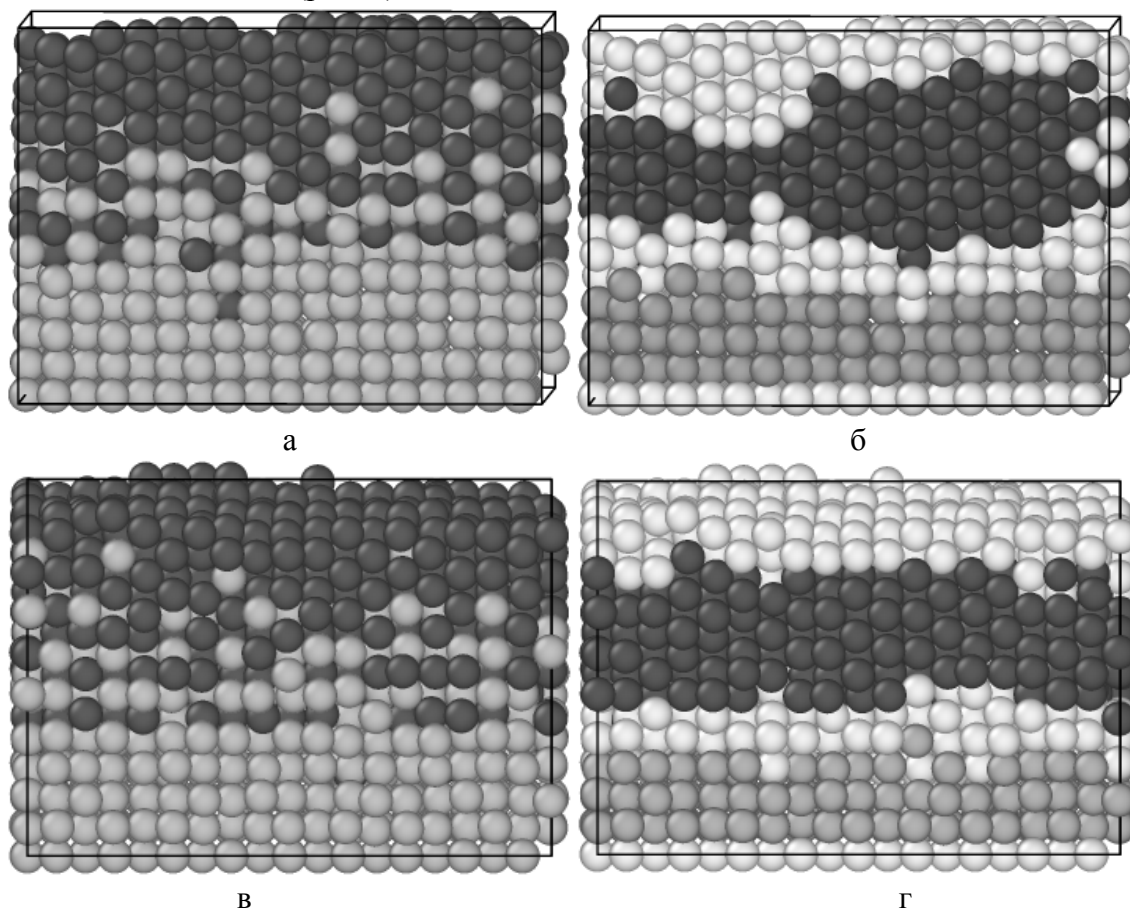


Рис.2 Результати наплення атомів нікелю на алюмінієву поверхню в перерізі по осі OY
I. (а, б) – ($t = 55 \text{ нс}$, $T=730 \text{ K}$); (в, г) – ($t = 60 \text{ нс}$, $T=830 \text{ K}$).

II. (а, в) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; (б, г) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці СС, темно-сірий колір – атоми належать решітці ВСС, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

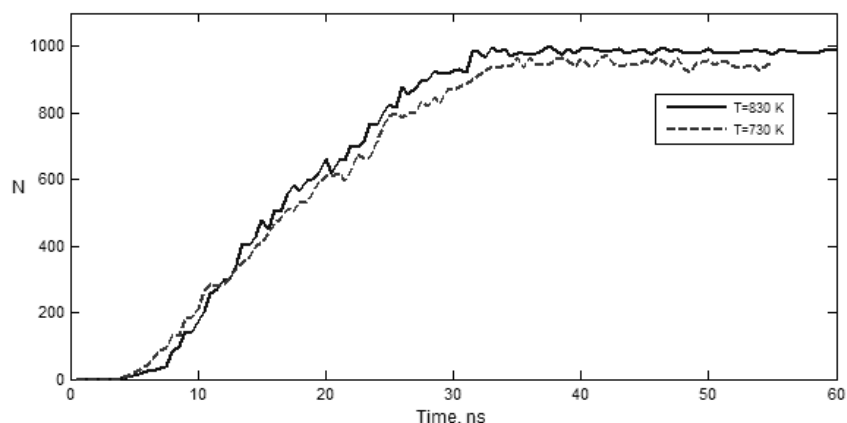


Рис. 3. Ріст кількості атомів, що належать решітці ВСС (ОЦК) у процесі напilenня ($t = 55$ нс, $T=730$ К (штрихова крива) і $t = 60$ нс, $T=830$ К (суцільна крива)).

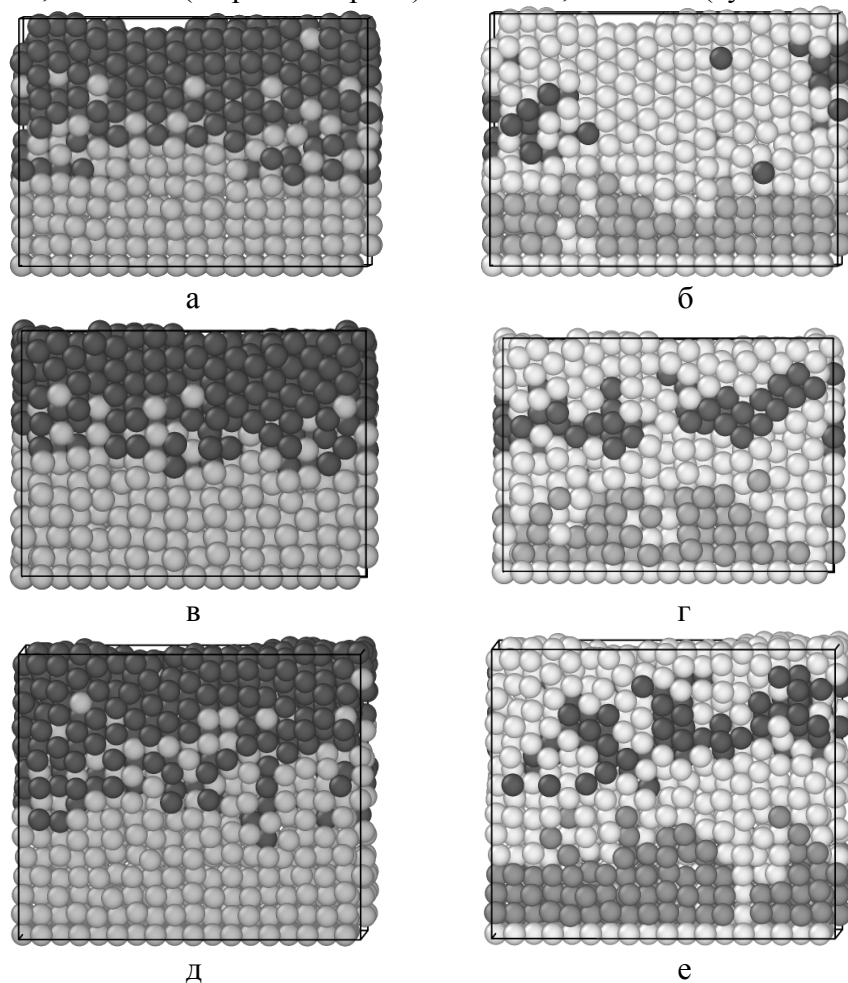


Рис.4 Результати напilenня атомів нікелю на алюмінієву поверхню в перерізі по осі OY
I. (а, б) – ($t = 36$ нс, $T=290$ К напilenня + $t = 10$ нс, $T=700$ К нагрів); (в, г) – ($t = 36$ нс, $T=290$ К напilenня + $t = 20$ нс, $T=900$ К нагрів), (д, е) – ($t = 36$ нс, $T=290$ К напilenня + $t = 20$ нс, $T=1010$ К нагрів)

II. (а, в, д) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; (б, г, е) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці FCC, темно-сірий колір – атоми належать решітці ВСС (ОЦК), білий колір – атоми з невизначеною структурою.

Експеримент 3-5

В іншому випадку було промодельовано напilenня для зразка з попередніми розмірами з такими ж граничними умовами по осях OX OY. В ході роботи 1300 атомів нікелю напильовались на поверхню з 1300 атомів алюмінію. Моделювання проводилось за час 46 нс для мікроканонічного статистичного ансамблю NVT. На першому етапі відбувалось напilenня протягом 36 нс при температурі 290 К, на другому етапі температура підвищувалась до 700 К і підтримувалась протягом 10 нс. В 4-му і 5-у експерименті температура підвищувалась після напilenня, до 900 К і 1010 К відповідно. У 5-му експерименті модель мала трохи більші розміри: шар Al $h \approx 20.25 \text{ \AA}$, довжини по осям $L_x = L_y = 36.45 \text{ \AA}$, 1500 атомів нікелю напильовались на поверхню з 1620 атомів алюмінію (рис. 4).

Експеримент 6

В одному з експериментів проводилось дослідження напilenня атомів алюмінію на підкладку з атомів нікелю. Результати такого напilenня наведено нижче на рис. 5. Після проведеного моделювання можна побачити, що присутнє дуже низьке перемішування атомів різного сорту, навіть при температурі в 700 К. Атоми алюмінію, що осідають на підкладку, утворюють плівку з FCC решіткою, при цьому на контактї не спостерігається якихось структурних утворень. Це можна пояснити більшими розмірами атомів та міжатомних відстаней решітки атомів алюмінію в порівнянні з атомами нікелю

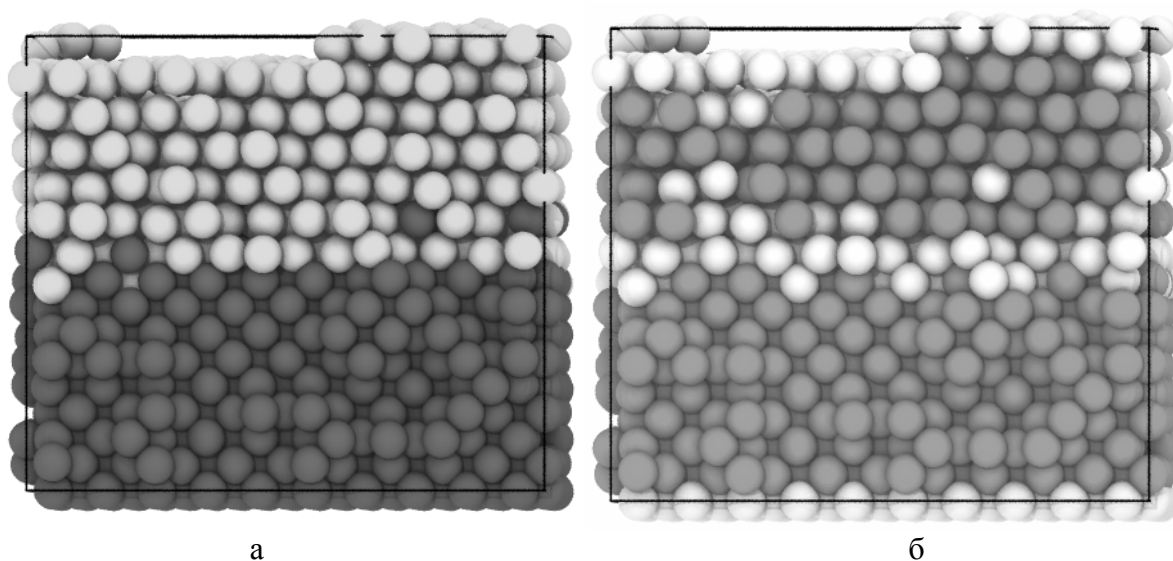


Рис. 5. Результати напilenня атомів алюмінію на нікелеву поверхню в перерізі по осі OY

I. (а, б) – ($t = 27 \text{ нс}$, $T=700 \text{ К}$).

II. (а) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al;
(б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий – атоми належать решітці FCC, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

Для перевірки можливості аморфізації або виникнення плавлення в зоні контакту напильованої плівки і підкладки було використано радіальну функцію розподілу (РФР, RDF).

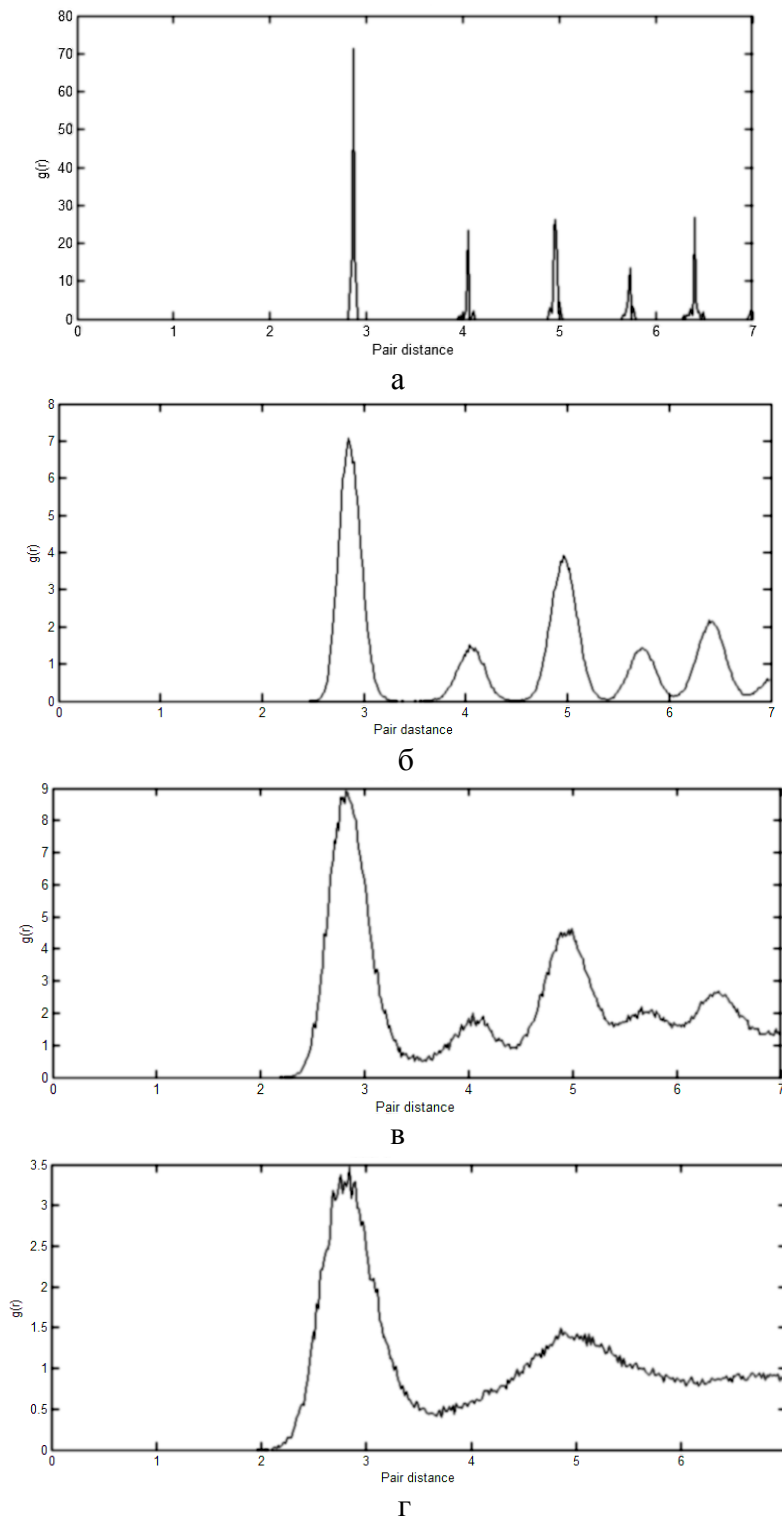


Рис.6. Радіальні функції розподілу для Al при різних температурах:
(а) – $T=50$ K, (б) – $T=290$ K, (в) – $T=900$ K, (г) – $T=1090$ K

Функція RDF є кількісною характеристикою упорядкованості структурних елементів речовини і змінює форму графіку при різних ступенях упорядкованості. Дана функція описує ймовірність того, що дві частинки знаходяться на певній віддалі одна від іншої. Зазвичай радіальна функція розподілу позначається $G(r)$.

$$G(r) = \frac{\Delta N}{4\pi\rho r^2 \Delta r}, \quad (2)$$

де ΔN – визначає число частинок (атомів чи молекул), що знаходиться в шарі товщиною Δr на відстані r від випадково вибраної частинки і $\rho = \frac{N}{V}$ – середня концентрація частинок на одиницю об'єму. По вигляду цієї функції можна визначити, в якому стані знаходиться система. Для кристалічних твердих тіл функція RDF (РФР) має яскраво виражені піки, а при переході у рідкий стан ці піки зливаються, і графік радіальної функції розподілу осцилює, із збільшенням відстані, осциляції поступово затухають, наближаючись до значення, рівного 1.

Для визначення RDF, що відповідала б рідкому стану, було проведено моделювання плавлення чистого алюмінію, та побудовано графіки радіальної функції розподілу для різних температур. Моделювання проводилось методами МД та ЕАМ в пакеті LAMMPS, з використанням ЕАМ - потенціалу за 2009 рік розробленим Ю. Мішиним для системи B2-Ni-Al. При порівнянні графіків RDF була знайдена модельна температура плавлення для алюмінію, і вона становить $T \approx 1090$ К.

При підвищенні температури до 1090 К піки на графіку, крім першого, зливаються, можна помітити зникнення трьох найменших піків, а також розгладження третього по рахунку піку. При підвищенні температури графік стабілізується у своєму вигляді та далі не змінюється, а зі збільшення відстані графік наближається до значення 1, усе це характеризує рідкий стан системи.

Експеримент 7

В 7-му випадку було промодельовано напilenня для зразка з висотою шару Al $h \approx 70.5$ Å, довжини по осям $L_x = L_y = 52.245$ Å, періодичні граничні умови по осях OX OY. В ході роботи 5000 атомів нікелю напильовались на поверхню з 6448 атомів алюмінію. Моделювання проводилось за час 47 нс для мікροканонічного статистичного ансамблю NVT. На першому етапі відбувалось напilenня протягом 40 нс при температурі 290 К, на другому етапі температура підвищувалась до 980 К і підтримувалась протягом 7 нс.

В ході моделювання напilenня було побудовано для порівняння RDF функцій атомів трьох частин зразка:

- атомів алюмінію, що належать підкладці
- атомів з алюмінію та нікелю, що належать зоні контакту атомів нікелю, що осіли після напilenня

В ході моделювання напilenня було побудовано для порівняння РФР атомів трьох частин зразка:

- атомів алюмінію, що належать підкладці
- атомів з алюмінію та нікелю, що належать зоні контакту
- атомів нікелю, що осіли після напilenня

При порівнянні отриманих RDF для температури 290 К і 980 К можна помітити зміну форми графіку RDF, що відповідає атомам у зоні контакту. При $t=980$ К (яка є нижчою за модельну температуру плавлення алюмінію) форма графіку RDF для зони NiAl близька до форми, яка відповідає рідкому стану упорядкованості атомів (рис. 8, 10).

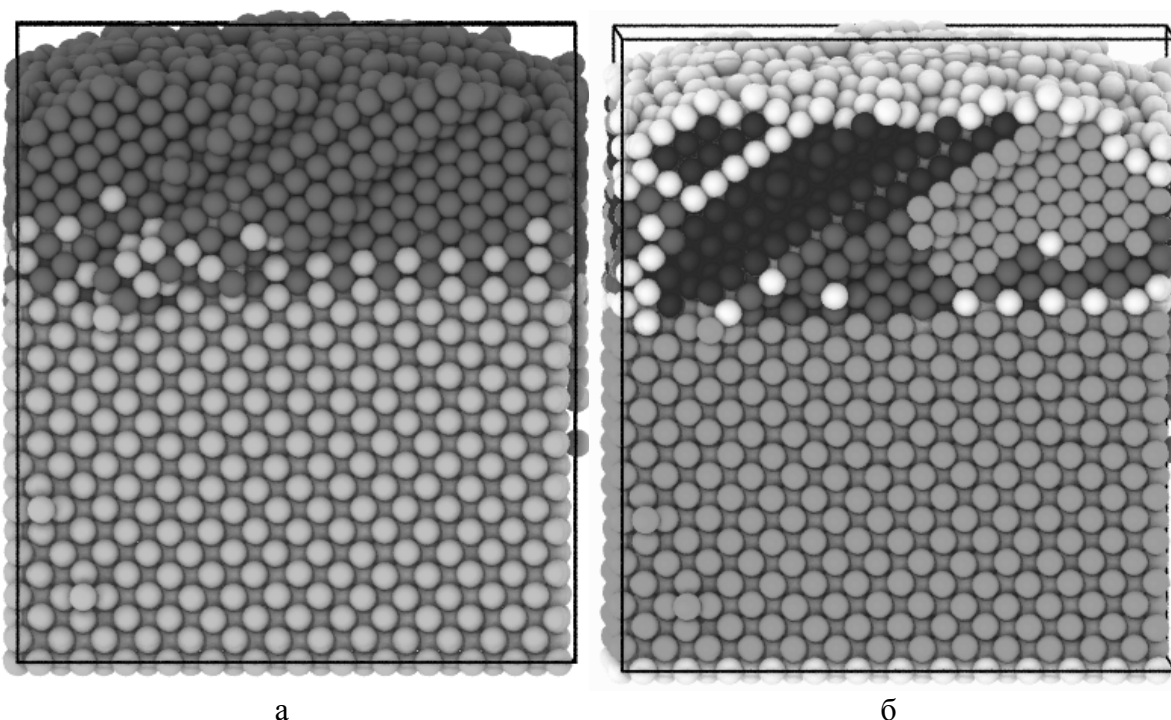


Рис. 7. Результати нагріву моделі при $t = 40$ нс, $T=290$ К після наповнення атомів нікелю на алюмінієву поверхню, в перерізі по осі ОУ

(а) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; (б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці FCC, темно-сірий колір – атоми належать решітці BCC, чорний колір – атоми з HCP структурою, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

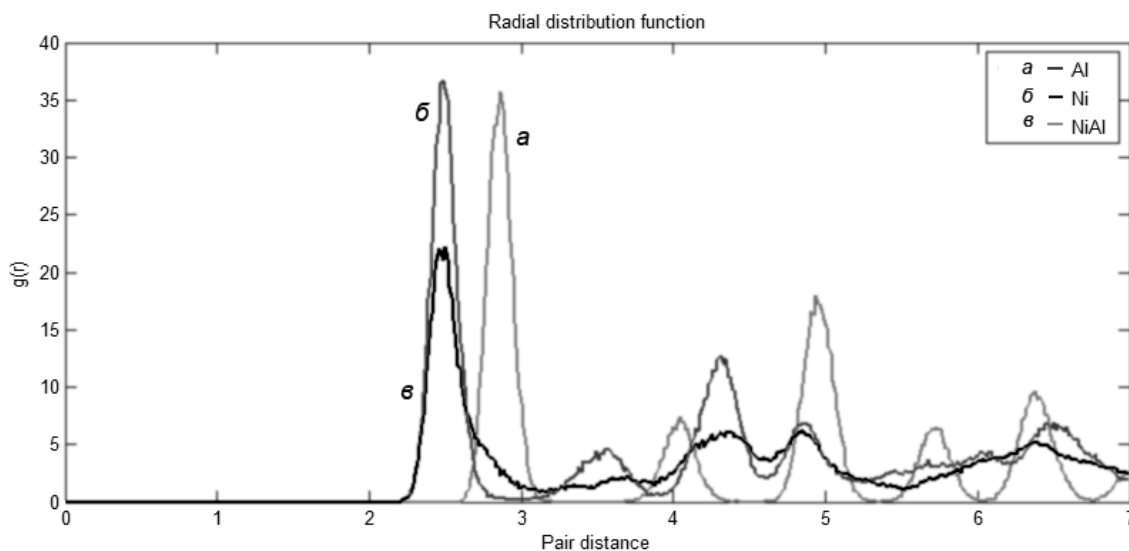


Рис. 8. Функції RDF для трьох частин зразка після наповнення ($t = 30$ нс, $T=290$ К).
а – зона атомів Al, б – зона атомів Ni, в – зона контакту атомів Al і Ni

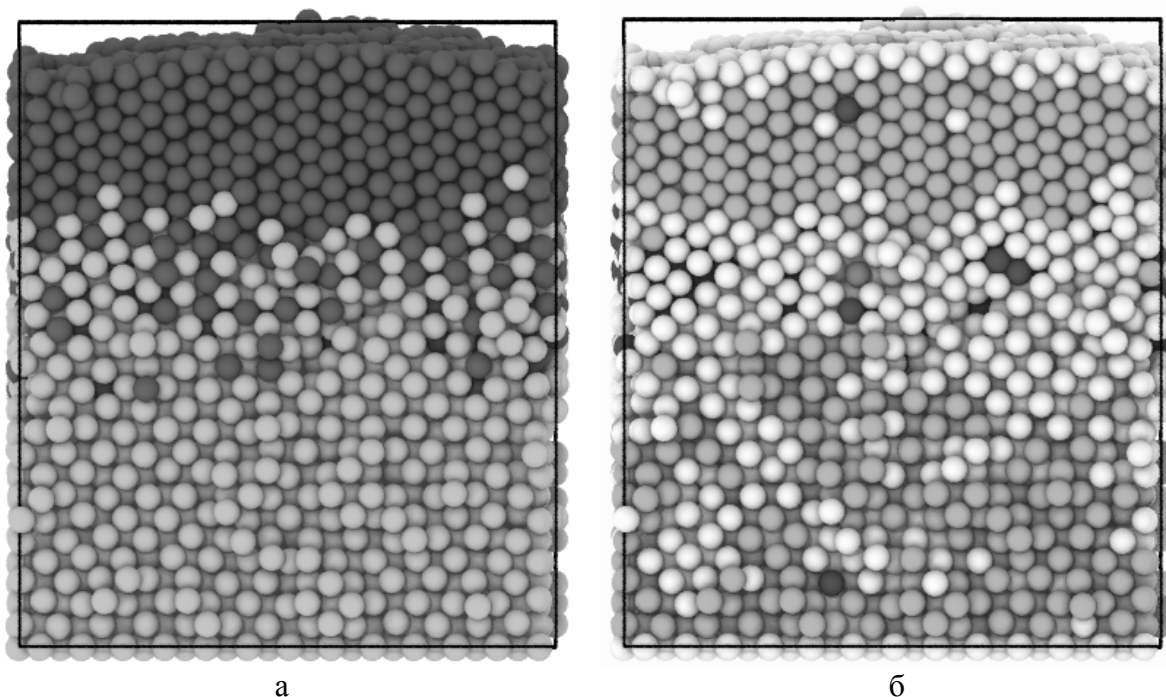


Рис. 9. Результати нагріву моделі при $t = 7$ нс, $T=980$ К після наплення атомів нікелю на алюмінієву поверхню, в перерізі по осі OY

(а) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; (б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці FCC, темно-сірий – атоми належать решітці BCC, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

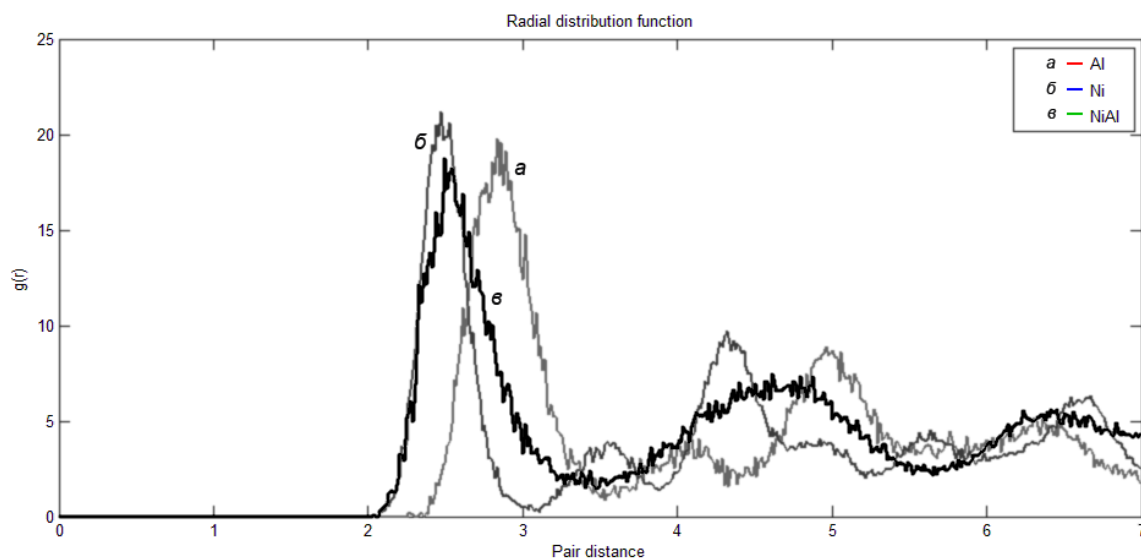


Рис. 10. Функції RDF для трьох частин зразка після нагріву ($t = 7$ нс, $T=980$ К).
а – зона атомів Al, б – зона атомів Ni, в – зона контакту атомів Al і Ni

Результати

У процесі моделювання було помічено, що при напленні достатньої кількості атомів та невеликому потоці на інтерфейсі виникає часткове впорядкування. В ході моделювання було досліджено взаємопроникнення атомів нікелю в новоутвореній наноплівці та підкладці з атомів алюмінію. Було встановлено, що після певного початкового періоду наплення в контактній зоні починає формуватися нова фаза з об'ємноцентрованою кубічною (BCC) решіткою. Була знайдена залежність кількості

атомів, що належать новоутвореній фазі з ВСС решіткою, від температури і густини потоку. Встановлено, що в процесі напилення виникає контактне плавлення при температурі нижче температури плавлення.

Подяки

Автор вдячний проф. А.М. Гусаку та доц. О.О. Богатирьову за постановку задачі, консультації під час її розв'язання та обговорення результатів.

Література

1. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
2. Hwang S.-F., Shun-Fa Hwang, Yi-Hung Li, Zheng-Han Hong. Molecular dynamic simulation for Cu cluster deposition on Si substrate // Computational Materials Science. – 2012. – V. 56. – p.85-94.
3. Kim S.-P., Lee K.-R., Chung Y.-C., Doiand M. Sahashi M. // Molecular Dynamics Study of the Deposition and the Diffusion Behaviors of Al on a Cu Surface // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – V. 52, No. 4. – C. 1240-1245.
4. Moarrefzadeh A. Simulation and Modeling of Physical Vapor Deposition (PVD) Process // WSEAS transactions on applied and theoretical mechanics. – 2012. – Issue 2, V. 7. – C. 106-111.
5. Storozhuk N. V., Sopiga K. V., Gusak A. M. Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion // Philosophical Magazine. – 2013. – V. 93. – C. 1999-2012.
6. Baras F., Politano O. Molecular dynamics simulations of nanometric metallic multilayers: Reactivity of the Ni-Al system // Physical Review B84. – 2011. – P. 024113.
7. Politano O., Baras F., Mukasyan A. S., Vadchenko S. G., Rogachev A. S. Microstructure development during NiAl intermetallic synthesis in reactive Ni–Al nanolayers: Numerical investigations vs. TEM observations // Surface & Coatings Technology. – 2013. – V. 215 – p.485-492.
8. Rogachev A. S., Vadchenkova S. G., Baras F., Politano O., Rouvimov S., Sachkova N. V., Mukasyan A. S. Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils // Acta Materialia. – 2014. – V. 66. – p.86-96.
9. Mishin Y., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A. Embedded-atom potential for B2-NiAl // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 224114.
10. Rapaport D. C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. – NY: Cambridge University Press, 2004. – 564 p.
11. Frenkel D., Smith B. Understanding Molecular Simulation. – San Diego: Computational Science Series Academic Press, 2002. – 658 p.

Аннотация. *В.Н. Безпальчук. Моделирование процесса напиления в системе Ni-Al методом молекулярной динамики. В работе представлена компьютерная модель процесса напиления атомов никеля на поверхность нанопленки из атомов алюминия. Показано влияние начальных условий (температуры, плотности потока) на процесс напиления и формирования структур на контакте. Компьютерное моделирование было проведено с помощью классического метода молекулярной динамики с использованием ЕАМ потенциала межатомного взаимодействия.*

Ключевые слова: молекулярная динамика, система Ni-Al, напиление, твердый раствор, нанопленка, модель погружённого атома, радиальная функция распределения.

Summary. *V.M. Bezpalchuk. Molecular dynamics simulations of deposition in Ni-Al system. The paper presents a numeric model of the deposition by means of molecular dynamics simulations, using embedded-atom method (EAM) type potential. Simulation for Ni deposition on Al substrate was investigated in this work. The state dependence of the contact zones of Ni and Al on the deposition conditions (temperature, flux density) are found.*

Keywords: molecular dynamics, Ni-Al system, deposition, solid solution, nanometric metallic layer, embedded atom model, radial distribution function.

Одержано редакцією 26/07/2013

Прийнято до друку 08/08/2013

УДК 538.9

PACS 68.35 bd

С.В. Марченко

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОНЦЕНТРАЦІЇ НІКЕЛЮ У СИСТЕМІ NI-AL НА ЇЇ ІНТЕРВАЛ ПЛАВЛЕННЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

У роботі представлена комп'ютерна модель процесу плавлення системи Ni-Al із заданими концентраціями компонентів. Показано вплив концентрації нікелю на точку температурний інтервал плавлення даної системи. Запропоновано модель для встановлення точки умов плавлення системи Ni-Al.

Ключові слова: молекулярна динаміка, бінарна система, плавлення, LAMMPS.

Вступ

У зв'язку з дешевизною та високою продуктивністю самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС), використовується для створення цілого ряду композитних матеріалів, у тому числі алюмінідів та інтерметалідів. Експлуатаційні характеристики таких матеріалів дозволяють їх використання у багатьох галузях сучасної промисловості [1,2,3]. Широка сфера технологічного застосування інтерметалічних алюмінідів пояснюється їх механічними властивостями, в першу чергу, високим опором оксидизації та корозії. Також маючи відносно низьку густину, такі структури здатні зберігати міцність та жорсткість при високих температурах [4].

Відомо, що СВС-реакції в системі Ni-Al суттєво залежать від умов приготування та подальшого зберігання фольг. Виникає питання, як дані умови можуть вплинути на термодинамічні характеристики отриманого зразка, зокрема, на інтервал температур плавлення системи.

Найбільш популярним підходом для моделювання процесу плавлення та відстежування інтервалу плавлення бінарної системи є використання так званих «сендвіч»-систем. Наприклад, в [5] розглядається система «solid-liquid-solid», а в [6] – система «liquid-solid-liquid» (рис. 1а). Завдяки періодичним умовам за всіма напрямками отримується нескінченна мультишарова система. На початку кожен прошарок релаксує при відповідних температурах (нижче та вище точки плавлення).

Використовується ансамбль зі сталою температурою (NVT або NPT). Потім прошарки інтегруються в єдину «сендвіч-систему», яка врівноважується за допомогою NVE-ансамблю.

З іншого боку, в [7] розглядається альтернативний підхід. Він передбачає створення решітки, сорт атомів у вузлах якої випадково визначається відповідно до заданої концентрації (рис. 1б). Параметр решітки визначається за законом Вегарда. Саме такий підхід буде використовуватися в нашому моделюванні.

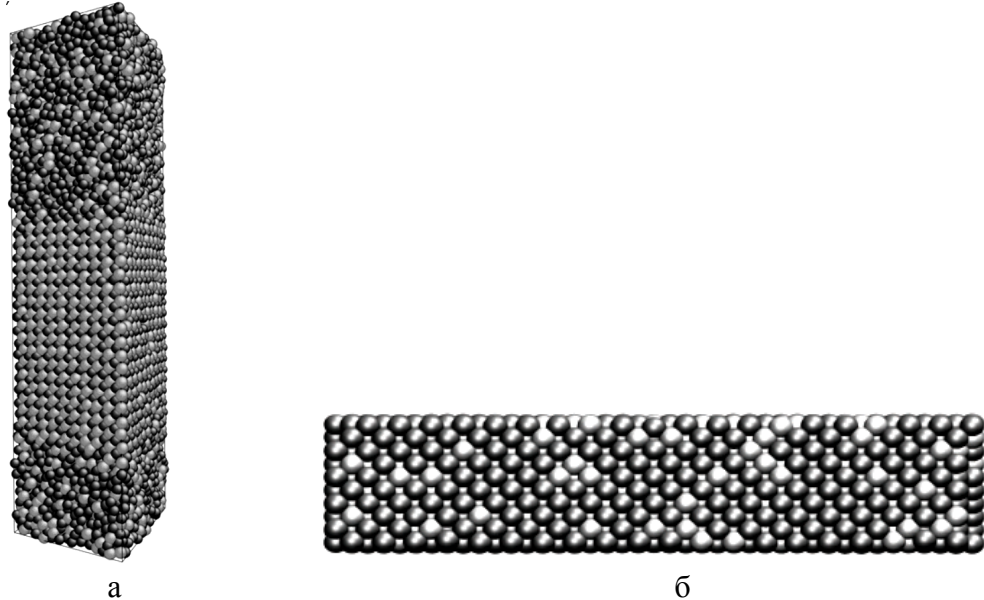


Рис. 1. Підходи до моделювання плавлення бінарної системи
(а) «сендвіч»-система, (б) система з випадковим розподілом атомів у вузлах решітки.

Якісна оцінка впливу концентрації нікелю у системі Ni-Al

Для якісного встановлення факту зниження температури плавлення системи Ni-Al залежно від концентрації нікелю в ній, виконано моделювання методом молекулярної динаміки в середовищі LAMMPS [8]. Візуалізацію результатів здійснено за допомогою OVITO [9]. Розглядається зразок із розмірами $20 \times 10 \times 10$ елементарних комірок, атоми якого знаходяться у вузлах ГЦК-решітки, а сорт атома у відповідному вузлі встановлюється випадковим чином залежно від заданої концентрації нікелю (рис. 2).

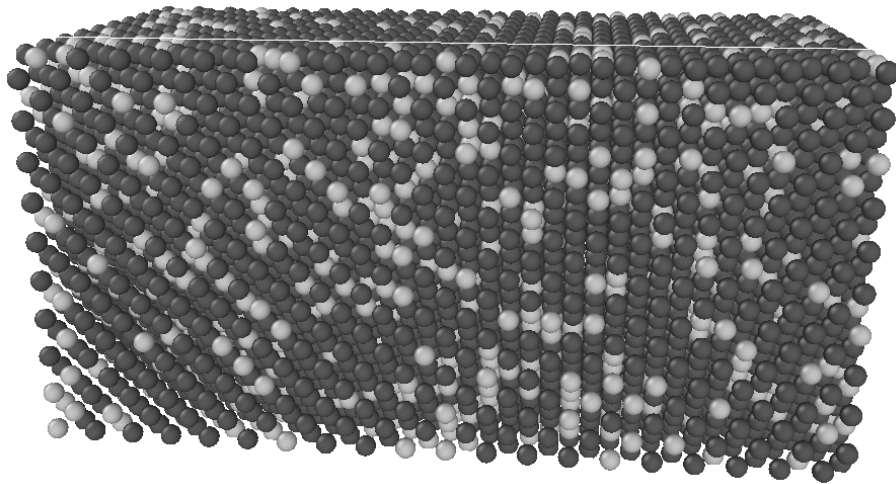


Рис. 2. Початковий зразок системи Ni-Al, концентрація нікелю – 20% (світлосірий), ГЦК-решітка, площина $\langle 100 \rangle$.

Періодичні граничні умови використовуються в напрямку OX та OY. По вісі OZ встановлено специфічну для LAMMPS (shrink-wrapped) граничну умову. Її суть зводиться до того, щоб охопити всі атоми в напрямку z, незалежно від того, як далеко вони знаходяться. Відбувається поступовий нагрів системи в NVT-ансамблі від 500 K до 1200 K протягом 500 пс, у процесі якого спостерігається різкий стрибок потенціальної енергії системи, який використовується у якості ознаки зміни її фазового стану (рис. 3).

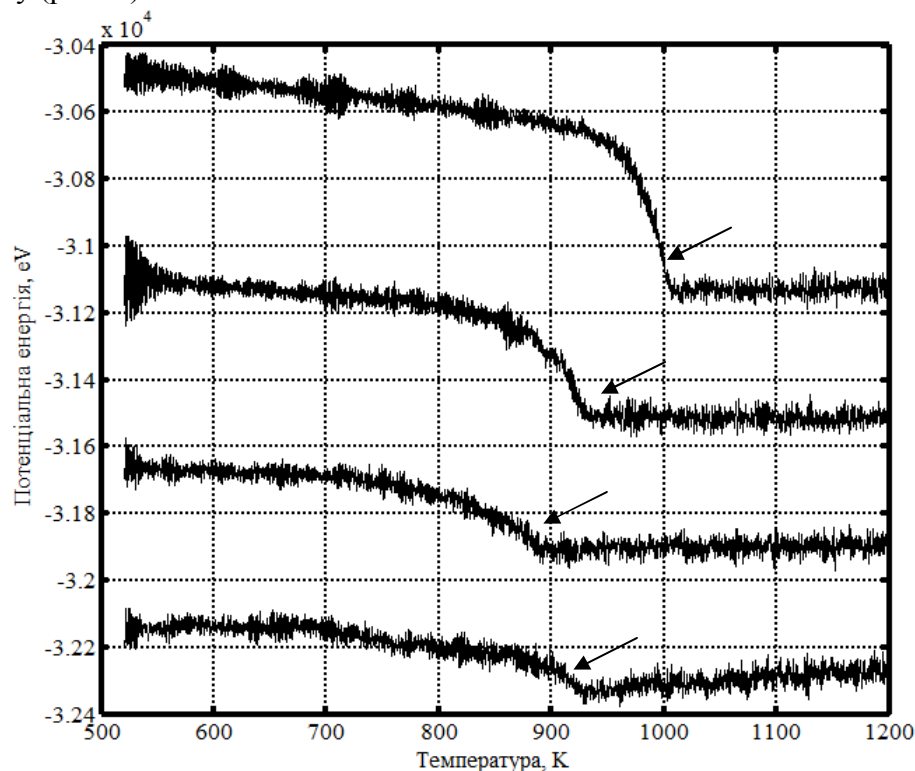


Рис. 3. Залежність потенціальної енергії системи від температури для різних концентрацій нікелевого компоненту. На графіках згори донизу концентрація нікелю дорівнює 10%, 20%, 30% і 40% відповідно.

На рис. 3 зображено залежність потенціальної енергії від температури зразка для різних концентрацій нікелю. Як свідчать графіки, відбувається поступове зміщення інтервалу температур плавлення в напрямку зниження при збільшенні концентрації нікелю до 30%. При подальшому збільшенні долі Ni спостерігається зростання температури плавлення, що узгоджується з феноменологічними оцінками контактного плавлення для відповідного фазового складу [10]. Також слід звернути увагу, що на графіках присутня різниця між результатом моделювання та феноменологічними оцінками, що спричинено, на нашу думку, наближеною природою використаного потенціалу та обчислень даним методом молекулярної динаміки.

Кількісна оцінка впливу концентрації нікелю в системі Ni-Al

Для уточнення значення точки плавлення попередню моделювання проводилося у кілька етапів:

- I. **Формування двофазної області.** Із заданого зразка утворюється двофазна область шляхом поділу його навпіл та нагріву однієї частини до 300 K, а іншої – до 1200 K (рис. 4) протягом 200 пс. Використовуються періодичні граничні умови за всіма напрямками та ансамбль NVT.

- II. **Релаксація зразка.** Змінюємо ансамбль на NPT та встановлюємо цільовий тиск 0 бар, моделювання виконується протягом 100 пс. Задається початкова температура, при якій буде релаксувати зразок.
- III. **Встановлення рівноважної температури.** Виконуємо обчислення в NVE-ансамблі протягом 5 нс. Враховуючи температурні флуктуації системи в процесі обчислень, значення інтервалу плавлення обирається шляхом усереднення температур за останні 2 нс обрахунків.

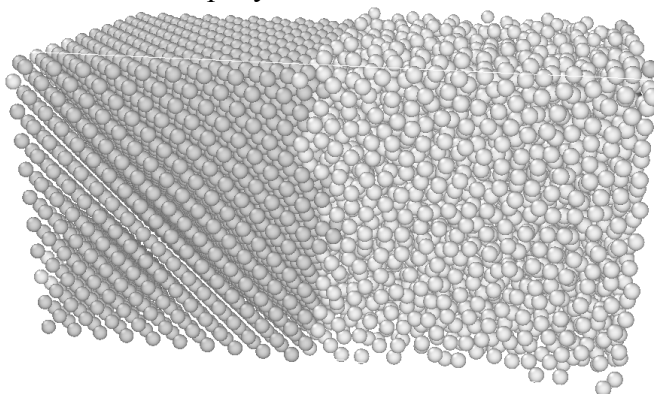


Рис. 4. Структура двохфазної області: зліва – тверда фаза, справа – рідка.

Результати

Встановлено ефект зниження температури плавлення системи Ni-Al відповідно до зростання нікелевого компоненту в ній до 30%. Виконано обчислення відповідно до розглянутих моделей: утворено двофазну область, яка релаксує, а її температура прямує до рівноважного значення. Покладаючи дані про температуру плавлення системи Ni-Al, які отримано з феноменологічного моделювання [10] точними, маємо відносну похибку вимірів температури плавлення методом молекулярної динаміки близько 9%. Аналогічне значення похибки характерне і для зразка з чистого алюмінію, температура плавлення якого трохи перевищує 1000 K.

Висновки

Методом молекулярної динаміки показано, що додавання нікелю в алюміній у межах від нуля до 30 відсотків знижує температури ліквідуса і солідуса, тобто полегшує плавлення. Результати узгоджуються з феноменологічним моделюванням за даними CALPHAD і підтверджують можливість метастабільного контактного плавлення на контакті між чистими нікелем і алюмінієм.

Подяки

Автор вдячний проф. А.М. Гусаку та доц. О.О. Богатирьову за постановку задачі, консультації під час її розв'язання та обговорення результатів.

Література

1. Sikka V. K., Mavity J. T., Anderson K. Processing of nickel aluminides and their industrial applications // Materials Science and Engineering A. – 1992. – V. 153. – P. 712-721.
2. Sugumi Shiomo, Masao Miyake, Tetsuji Hirato, Akihiro Sato. Aluminide Coatings Fabricated on Nickel by Aluminium Electrodeposition from DMSO₂-Based Electrolyte and Subsequent Annealing // Materials Transactions. – 2011. – V. 52. – P. 1216-1221.

3. Kumar K. G., Anand T. A Novel Intermetallic Nickel Aluminide (Ni_3Al) as an Alternative Automotive Body Material // International Journal of Engineering & Technology. – 2008. – V. 11. – P. 208-215.
4. Yu Y., Zhou J., Chen J., Zhou H., Guo C., Guo B. Preparation, microstructure and tribological properties of Ni_3Al intermetallic compound coating by laser cladding // Intermetallics. – V. 18. – P. 871-876.
5. Yang Hong, Lü Yongjun, Chen Min, Guo Zeng Yuan A molecular dynamics study on melting point and specific heat of Ni_3Al alloy // Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy. – 2007. – V. 50. – P. 407-413.
6. Purja Pun G.P., Mishin Y. Development of an interatomic potential for the Ni-Al system // Philosophical Magazine. – 2009. – V. 89. – P. 3245-3267.
7. Chen Gang, Zhang Peng, Liu HongWei. Analysis of Pd-Ni Nanobelts Melting Process Using Molecular Dynamics Simulation // Journal of Nanomaterials. – 2013. – V. 2013. – P. 1-7.
8. LAMMPS. Users Manual. Sandia National Laboratories. – 2014. – 1284 p.
9. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool Modelling // Simul. Mater. Sci. Eng. – 2010. – V. 18. – P. 015012.
10. Private communication with Rumar O.

Аннотация. *С.В. Марченко. Исследование влияния концентрации никеля в системе Ni-Al на ее интервал плавления методом молекулярной динамики.*

В работе представлена компьютерная модель процесса плавления системы Ni-Al с заданными концентрациями компонентов. Показано влияние концентрации никеля на температурный интервал плавления данной системы. Предложено модель для установления температуры плавления системы Ni-Al.

Ключевые слова: молекулярная динамика, бинарная система, температура плавления, LAMMPS.

Summary. *S.V. Marchenko. Influence of nickel content in aluminum on the melting interval – modeling by MD.* Computer model of the Ni-Al system melting at various contents of nickel is presented. Concentration of nickel is shown to influence the melting temperatures. Model for determining the melting of Ni-Al, is presented.

Keywords: molecular dynamics, binary system, melting temperature, LAMMPS.

Одержано редакцією 17/07/2013

Прийнято до друку 30/07/2013

О. М. Римар

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНКУРЕНЦІЇ ФАЗ У СИСТЕМІ NI-AL НА РАННІХ СТАДІЯХ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ

У роботі представлена комп'ютерна модель для перевірки гіпотези про можливість метастабільного контактного плавлення за допомогою методу CALPHAD. Побудовано криві залежностей енергії Гіббса системи від концентрації нікелю. Базуючись на припущенні, що на ранніх стадіях зародкоутворення можливе кінетичне пригнічення стабільних інтерметалідних фаз, побудована метастабільна фазова діаграма. Досліджено кінетику росту рідкого прошарку нікель-алюмінієвого розчину.

Ключові слова: конкуренція фаз, контактне плавлення, CALPHAD, метастабільна фазова діаграма.

Вступ

Система Ni-Al широковідома високотемпературними фазами Ni_1Al_1 та Ni_3Al , на основі яких виготовляються різноманітні сплави. Також, дана система застосовується для дослідження явища СВС (Самопоширюваний високотемпературний синтез), яке має досить широке коло застосувань. СВС – це екзотермічна хімічна реакція, яка проходить у автохвильовому режимі і є наслідком впорядкування сплаву на атомарному рівні. При цьому виділення тепла локалізується у вузькому прошарку і передається до інших шарів півки за рахунок теплообміну. Характерними величинами, які в першу чергу досліджують у даному процесі є швидкість руху фронту та його температура.

У неопублікованих результатах французьких вчених Бараса (Florence Baras) та Політано (Olivier Politano) було помічено наступне, досить цікаве явище: додавання нікелю до чистого алюмінію призводить до пониження температури плавлення останнього. Гусаком А. М. було висунуто припущення, що на контакті чистих металів, Ni-Al пари, можна спостерігати явище контактного плавлення, тобто пониження температури плавлення алюмінію.

Якщо це припущення матиме місце, то ми із досить великою впевненістю можемо говорити про порядок фазоутворення у системі Ni-Al на ранніх стадіях при температурах нижчих, ніж температура плавлення чистого алюмінію (933 K).

Нікель-алюмінієві фольги виготовляються за допомогою послідовного напилення чистих металів один на один за допомогою різних методик. Встановлено, що швидкість та температура фронту СВС у однакових фольгах (однакові періоди та товщини напилених компонентів), які були виготовлені за допомогою різних методик, мають різні величини. Оскільки таке явище спостерігається, то можна припустити, що напилені різними методиками фольги мають різний фазовий склад уже після їх виготовлення. Спираючись на припущення можливості контактного плавлення, можна припустити, що першою фазою у системі Ni-Al виникне рідка фаза, а за нею інші інтерметалідні фази. Стає зрозуміло, що наявність тієї чи іншої фази, яка буде виникати із рідкої, прямо впливає на характер проходження явища СВС. Також, було помічено, що на фазовий склад фольги впливає початкове співвідношення товщин напилених металів.

Експериментально встановлено, що температура у фронті реакції сягає до двох тисяч градусів за Кельвіном. Явище СВС знайшло своє застосування при виготовленні

високотемпературних захисних покриттів, тугоплавких порошків, керамік та для зварювання металів.

Контактне плавлення:

Для ряду бінарних систем на їх діаграмах стану є точка евтектики, тобто точка, у якій співіснують три фази(рідка і дві фази у твердому стані). Під час дифузійного відпалу двох чистих металів, на бінарній діаграмі стану яких є точка евтектики, при температурі нижчій, ніж евтектична, можна спостерігати виникнення всіх проміжних фаз. При температурах вищих, ніж евтектична, але нижчих, ніж температури плавлення чистих металів повинні виникнути всі проміжні фази разом із рідкою. При цьому концентрації у сусідніх із рідкою фазах вважаються рівноважними.

Якщо нікель-алюмінієва фольга знаходиться у середовищі при температурі вищій ніж евтектична, але нижчій, ніж температура плавлення, можна зробити припущення, що із кінетичної точки зору найвигідніше буде утворення саме рідкої фази із подальшим розчиненням алюмінію. Як тільки алюміній вичерпається, будуть утворюватися інші проміжні фази, які є на діаграмі стану за даної температури. Як буде показано нижче, із термодинамічної точки зору(використовуючи метод CALPHAD) найвигіднішим буде утворення фази Ni_1Al_1 , оскільки крива для енергії Гіббса матиме найменше від'ємне значення з поміж інших фаз(це означає, що ймовірність її утворення є найбільшою). Конкуренція термодинаміки і кінетики зародкоутворення вимагає більш детальних досліджень, оскільки достовірно невідомо, що матиме більший вплив на ранніх стадіях нуклеації.

Метод CALPHAD – метод розрахунку фазових діаграм. Під рівноважною фазовою діаграмою розуміють графічне представлення складу хімічної системи від температури. Даний метод об'єднує всю експериментальну інформацію про фазові рівноваги та всю термодинамічну інформацію, яка була отримана при проведенні теплофізичних досліджень. Потім, під цей набір термодинамічних даних підбирається математична модель, яка містить різні параметри, які можна «підганяти», для адекватного опису поведінки фази.

Як тільки для всіх фаз побудовані математичні моделі і підібрані параметри, відбувається перерахунок всієї фазової діаграми. Потужність цього методу в тому, що він дає можливість передбачати перетворення метастабільних фаз у стабільні і навпаки, а також знаходити їх термодинамічні властивості, інформація про які експериментально не встановлена(наприклад, другу похідну по концентрації від потенціалу Гіббса, а значить, і термодинамічний множник) .

Потенціал Гіббса системи для рідкої і твердої фаз описується наступною залежністю:

$$G_0^{liq, fcc} = c_{Al} {}^0G_{Al}^0 + c_{Ni} {}^0G_{Ni}^0 + RT(c_{Al} \ln(c_{Al}) + c_{Ni} \ln(c_{Ni})) + \\ + c_{Ni} c_{Al} \left[{}^0L + {}^1L * (c_{Al} - c_{Ni}) + {}^2L * (c_{Al} - c_{Ni})^2 \right] + RT \ln(B_0 + 1) g(\tau), \quad (1)$$

c_{Al}, c_{Ni} - відповідно мольна концентрація алюмінію та нікелю у системі. R, T – універсальна газова стала та абсолютна температура відповідно. B_0 - середній магнітний момент на атом. Останній доданок у цій формулі відповідає за магнітний вклад у потенціал Гіббса у твердому стані. Для рідкої фази останній доданок приймається рівним нулю. Функції $L^{0,1,2}$ та $g(\tau)$ можна взяти безпосередньо із статті [1].

Фази Al_3Ni та Al_3Ni_5 - вважаємо стехіометричними, тобто інтервал концентрацій у якому існують ці фази є дуже вузьким, так що залежності потенціалів Гіббса від концентрацій для цих фаз є просто точками.

Потенціал Гіббса для цих двох фаз описується наступною залежністю:

$${}^0G^{Al_iNi_j} = a {}^0G_{Al}^{fcc} + b {}^0G_{Ni}^{fcc} + A + BT, \quad (2)$$

Вигляд функції для потенціалу Гіббса фази Ni_3Al :

$$\begin{aligned} {}^0G^{AlNi_3} = & c_{Al} {}^0G_{Al}^{fcc} + c_{Ni} {}^0G_{Ni}^{fcc} + x_{Al}^* x_{Ni}^{**} \Delta {}^0G_{Al:Ni}^{LI_2} + x_{Al}^{**} x_{Ni}^* \Delta {}^0G_{Ni:Al}^{LI_2} + \\ & + RT \left[\begin{aligned} & 0.75 * (x_{Ni}^* \ln(x_{Ni}^*) + x_{Al}^* \ln(x_{Al}^*)) + \\ & 0.25 * (x_{Ni}^{**} \ln(x_{Ni}^{**}) + x_{Al}^{**} \ln(x_{Al}^{**})) \end{aligned} \right] + x_{Al}^* x_{Ni}^* L_{Al,Ni}^{LI_2} + x_{Al}^{**} x_{Ni}^{**} L_{Al,Ni}^{LI_2} + \\ & + c_{Al} c_{Ni} * ({}^0L + {}^1L * (c_{Al} - c_{Ni}) + {}^2L * (c_{Al} - c_{Ni})^2), \end{aligned} \quad (3)$$

x_{Ni}^* , x_{Ni}^{**} , x_{Al}^* , x_{Al}^{**} - ймовірність того, що в довільному вузлі першої та другої підрешітки знаходяться атоми нікелю та алюмінію відповідно.

Потенціал Гіббса для фази Ni_1Al_1 описується наступним чином:

$$\begin{aligned} {}^0G^{AlNi} = & x_{Al}^* x_{Ni}^{**} {}^0G_{Al:Ni}^{B2} + x_{Al}^* x_{Va}^{**} {}^0G_{Al:Va}^{B2} + x_{Ni}^* x_{Ni}^{**} {}^0G_{Ni:Ni}^{B2} + x_{Ni}^* x_{Va}^{**} {}^0G_{Ni:Va}^{B2} + \\ & + RT \left[x_{Al}^* \ln(x_{Al}^*) + x_{Ni}^* \ln(x_{Ni}^*) + x_{Ni}^{**} \ln(x_{Ni}^{**}) + x_{Va}^{**} \ln(x_{Va}^{**}) \right] + x_{Al}^* x_{Ni}^* L_{Al,Ni}^{B2} + x_{Ni}^{**} x_{Va}^{**} L_{Ni,Va}^{B2}, \end{aligned} \quad (4)$$

x_{Va}^{**} - ймовірність того, що в довільному вузлі другої підрешітки знаходиться вакансія.

Потенціал Гіббса для фази Al_3Ni_2 має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} {}^0G^{Al_3Ni_2} = & x_{Al}^{**} x_{Ni}^{***} {}^0G_{Al:Al:Ni}^{Al_3Ni_2} + x_{Al}^{**} x_{Va}^{***} {}^0G_{Al:Al:Va}^{Al_3Ni_2} + x_{Ni}^{**} x_{Ni}^{***} {}^0G_{Al:Ni:Ni}^{Al_3Ni_2} + x_{Ni}^{**} x_{Va}^{***} {}^0G_{Al:Ni:Va}^{Al_3Ni_2} + \\ & + RT \left[2 * (x_{Ni}^{**} \ln(x_{Ni}^{**}) + x_{Al}^{**} \ln(x_{Al}^{**})) + x_{Ni}^{***} \ln(x_{Ni}^{***}) + x_{Va}^{***} \ln(x_{Va}^{***}) \right] + x_{Al}^{**} x_{Ni}^{**} L_{Al:Al,Ni}^{Al_3Ni_2} + \\ & + x_{Ni}^{***} x_{Va}^{***} L_{Al:Ni,Va}^{Al_3Ni_2}, \end{aligned} \quad (5)$$

x_{Ni}^{***} , x_{Va}^{***} - ймовірності того, що в довільному вузлі третьої підрешітки знаходиться атом нікелю або вакансія відповідно.

Результати

1. *Перевірка гіпотези про можливість контактного плавлення за допомогою методу CALPHAD.*

Для перевірки цієї гіпотези було використано статтю [1] і відповідні математичні моделі, які у ній використовувались для побудови фазової діаграми.

Із Рис. 1. можна побачити, що за температури в 600 К ми не можемо спостерігати явища контактного плавлення, тобто пониження температури плавлення чистого алюмінію на контакті нікель-алюмінієвої пари, оскільки крива потенціалу Гіббса для рідкої фази (●) проходить вище кривої потенціалу Гіббса твердого алюмінію (■).

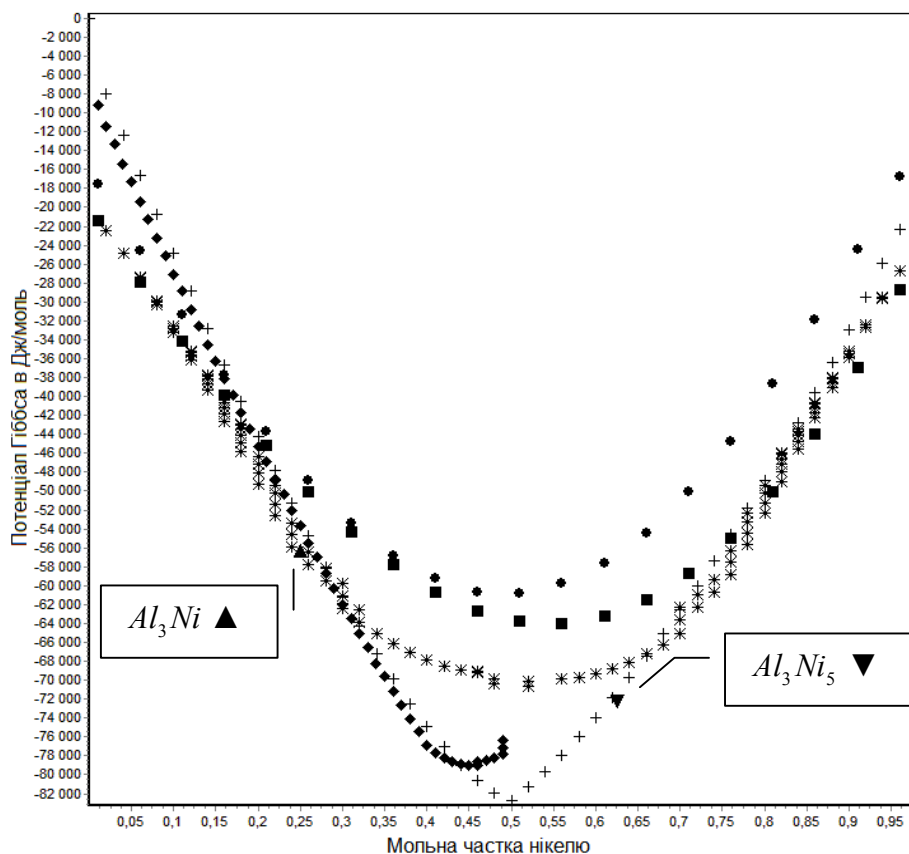


Рис. 1. Залежність потенціалу Гіббса системи (на один моль) від концентрації нікелю при температурі 600 К

- – позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для рідкої фази;
- + - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Ni_1Al_1 ;
- ◆ - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Al_3Ni_2 ;
- ▲ - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Al_3Ni ;
- ▼ - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Al_3Ni_5 ;
- - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для твердої фази;
- * - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Ni_3Al ;

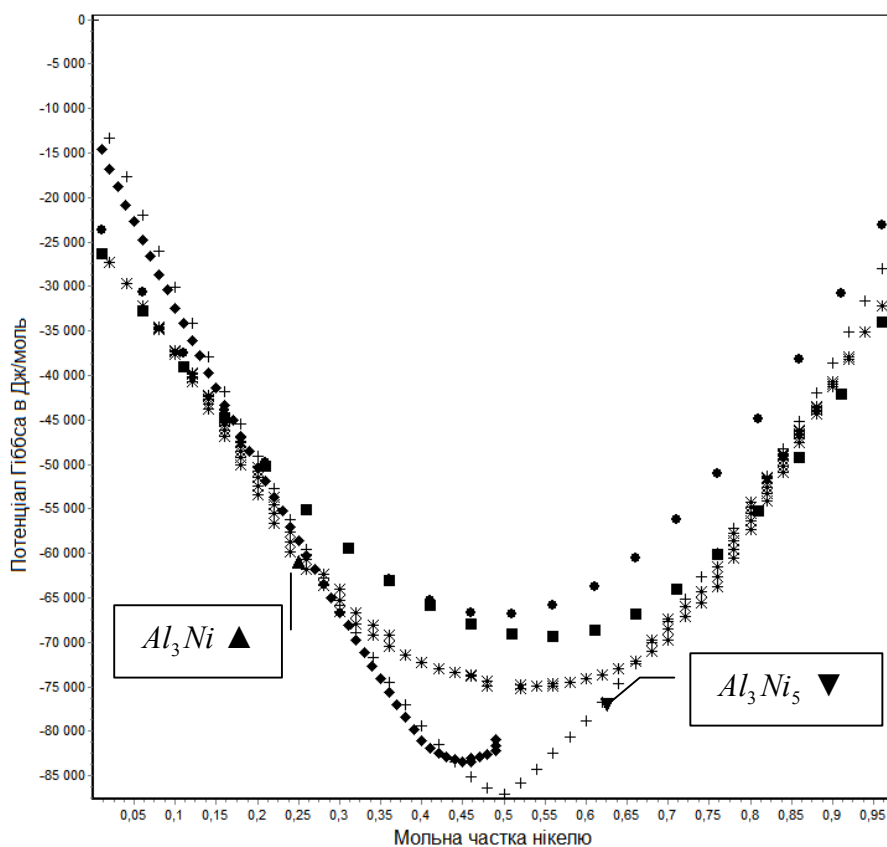


Рис. 2. Залежність потенціалу Гіббса системи (на один моль) від концентрації нікелю при температурі 700 К

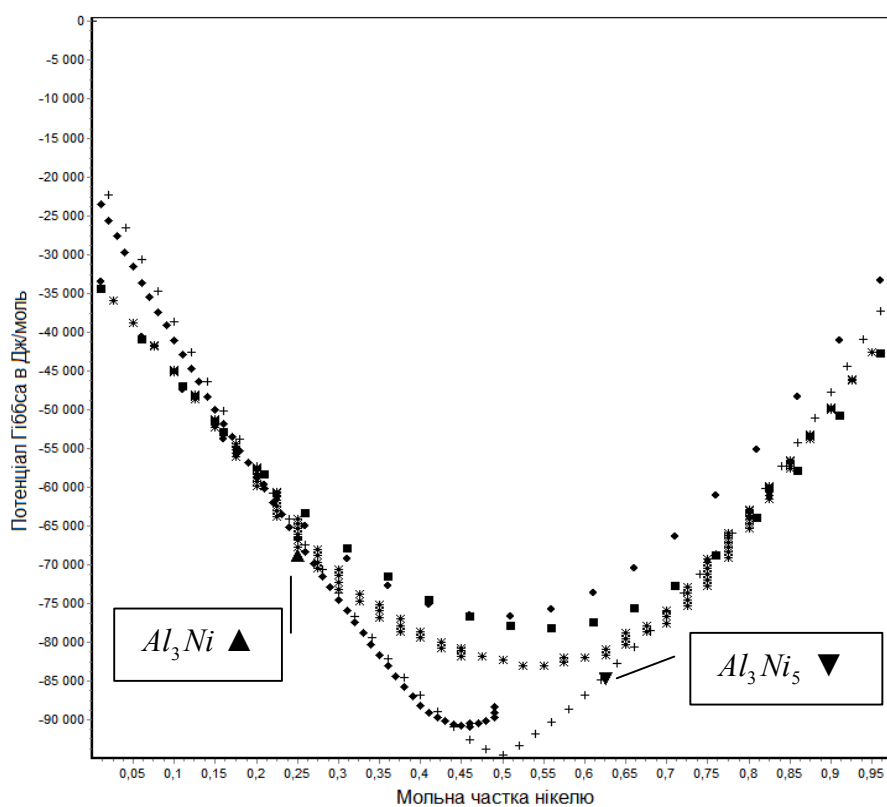


Рис. 3. Залежність потенціалу Гіббса системи (на один моль) від концентрації нікелю при температурі 850 К

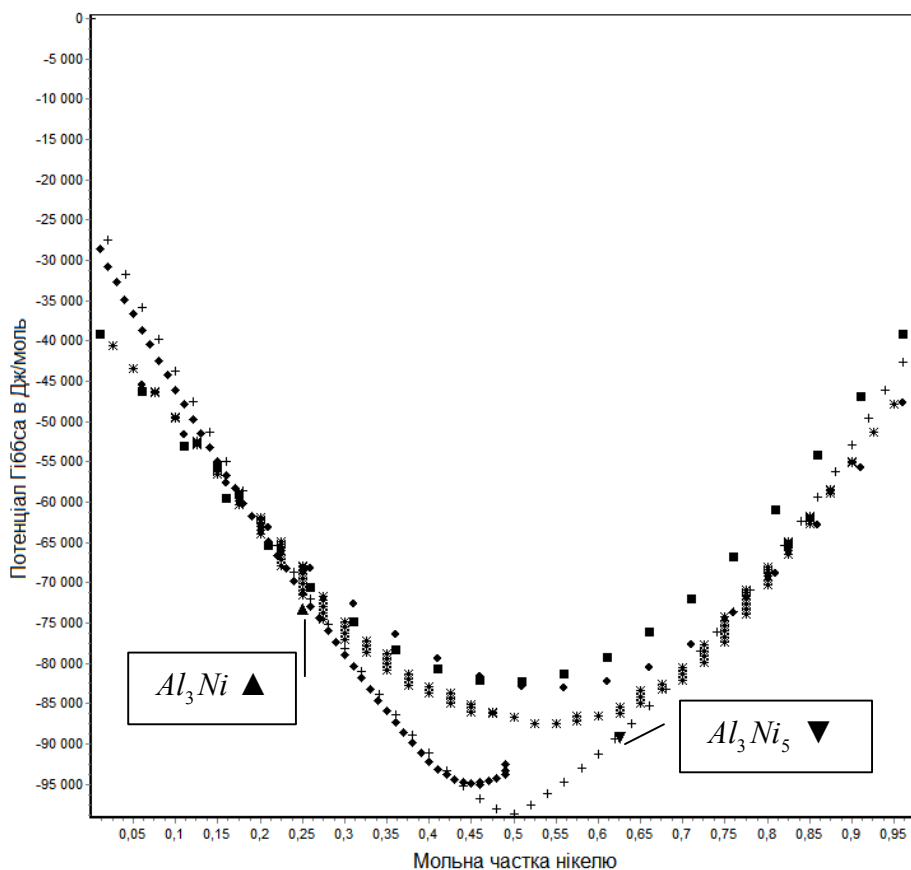


Рис. 4. Залежність потенціалу Гіббса системи (на один моль) від концентрації нікелю при температурі 930 К

Із Рис. 2, 3, 4 можна бачити, що починаючи із температури в 700 К, крива для потенціалу Гіббса для рідкої фази (●) лежить нижче за криву потенціалу для твердого алюмінію (■), а це означає, що виникнення рідкої фази за даної температури у даному інтервалі концентрацій є більш вигідним ніж існування тільки твердої фази. Концентрація нікелю в момент, коли ми можемо спостерігати явище контактного плавлення системи, приблизно рівна 0.3 ± 0.02 . Тобто, додавання нікелю до чистого алюмінію понижує температуру плавлення останнього на 233 К. Цей факт ми обов'язково маємо враховувати при дослідженні кінетики зародкоутворення. При таких температурах різниця між коефіцієнтами дифузії у рідкій та твердій фазах складає близько 9 порядків, що є додатковим аргументом, до припущення, що першою виникає саме рідка фаза, хоча із термодинамічної точки зору, більш вигідним, є виникнення фази Ni_1Al_1 або Ni_2Al_3 . Найвірогіднішим є наступний сценарій зародкоутворення у бінарних Ni-Al фольгах. При температурах порядку 700 К і вище виникає рідкий нікель-алюмінієвий розплав. Потім, за рахунок розчинення, зникає твердий алюмінієвий прошарок. Із даного розплаву, відбувається преципітація фази Ni_1Al_1 , оскільки вона є найбільш термодинамічно вигідною з поміж усіх фаз.

У статті Рогачова [3] проводилися експериментальні дослідження нікель-алюмінієвих фольг. Було помічено, що після проходження реакції СВС у рідкому чи аморфному розплаві відбувається утворення зародків фази Ni_1Al_1 на нікелевій підложці. Молекулярно-динамічне моделювання системи Ni-Al підтвердило, що фаза Ni_1Al_1 утворюється на нікелевій підложці із рідкого чи аморфного сплаву (сплав, із якого відбувалась преципітація фази Ni_1Al_1 мав явно неупорядковану структуру).

2. Метастабільна фазова діаграма:

Під фазовою діаграмою ми розуміємо графічне зображення ліній співіснування фаз в залежності від термодинамічних параметрів (T , P , C_i).

Грунтуючись на тому припущенні, що першою фазою, яка виникає на контакті нікель-алюмінієвої пари, формулюємо закономірну задачу, про побудову метастабільної фазової діаграми (припускається, що проміжні інтерметаліди кінетично пригнічені). Задача розв'язувалась із використанням правила спільної дотичної.

$$\begin{cases} \frac{\partial g_\alpha(c_\alpha)}{\partial c_\alpha} = \frac{\partial g_\beta(c_\beta)}{\partial c_\beta} \\ \frac{\partial g_\alpha(c_\alpha)}{\partial c_\alpha} = \frac{g_\beta(c_\beta) - g_\alpha(c_\alpha)}{c_\beta - c_\alpha} \end{cases} \quad (6)$$

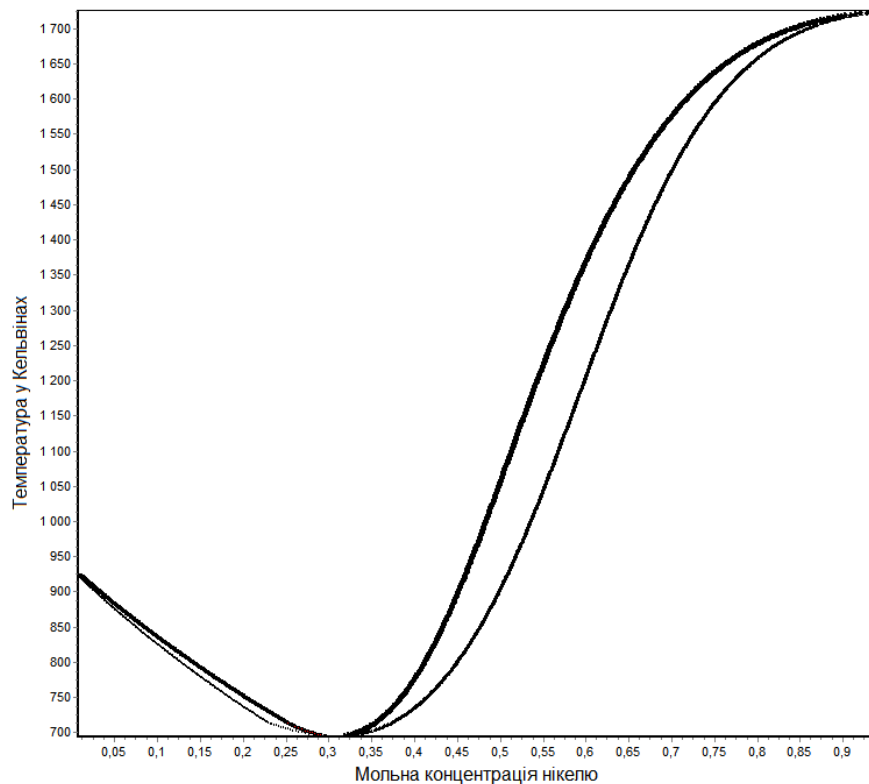


Рис. 5. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови відсутності (пригнічення) всіх інтерметалідних фаз.

Пригнічення всіх інтерметалідних фаз означає, що на ранніх стадіях зародкоутворення у даній системі присутні тільки тверді фази нікелю та алюмінію, а також, рідка фаза.

Фазова діаграма будувалась для температури від 700 К аж до 1728 К, оскільки, при цій температурі ми можемо спостерігати явище контактного плавлення.

3. Дослідження кінетики росту рідкого нікель-алюмінієвого прошарку:

Якщо в системі Ni-Al першою виникає і росте рідка фаза, то ми повинні знати за яким законом вона росте. Для цього, було розв'язано друге рівняння Фіка для трьох окремих прошарків, які знаходяться у дифузійному контакті між собою. Для того, щоб уникнути труднощів із моделюванням руху міжфазних границь, було здійснено перехід

до нових безрозмірних координат, свій у кожній із трьох фазових областей (твердий нікель, рідкий сплав, твердий алюміній).

$$\chi = \frac{x}{x_l(t)}, \quad \eta = \frac{x - x_l(t)}{x_r(t) - x_l(t)}, \quad \varsigma = \frac{x - x_r(t)}{x_b - x_r(t)} \quad (7)$$

x - координата;

$x_l(t)$, $x_r(t)$ - координата лівої та правої границь з часом;

$$\begin{aligned} (c_4 - c_3) \frac{dx_l}{dt} &= -D^1 \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{l-0} + D^2 \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{l+0} \\ (c_2 - c_1) \frac{dx_r}{dt} &= -D^2 \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{r-0} + D^3 \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{r+0} \end{aligned} \quad (8)$$

Рівняння для опису швидкості зміщення лівої та правої міжфазної границі відповідно. D^1, D^2, D^3 – парціальні коефіцієнти дифузії у алюмінії, рідкому розплаві та нікелі відповідно.

c_4, c_3, c_2, c_1 – граничні концентрації у нікелевому та алюмінієвому зразках.

Швидкість руху міжфазних границь визначається різницею результуючих потоків атомів і стрибком концентрації на міжфазній межі.

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}, \quad \tilde{D} - \text{коефіцієнт взаємної дифузії} \quad (9)$$

$\tilde{D} = C_{Al} D_{Ni} + C_{Ni} D_{Al}$. D_{Al}, D_{Ni} - власні коефіцієнти дифузії алюмінію та нікелю відповідно.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\chi}{x_l(t)} \frac{dx_l}{dt} \frac{\partial c}{\partial \chi} + \frac{D^1}{(x_l(t))^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \chi^2} \quad (10)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\frac{dx_l(t)}{dt}(1-\eta) + \eta \frac{dx_r(t)}{dt}}{(x_r(t) - x_l(t))} \frac{\partial c}{\partial \eta} + \frac{D^2}{(x_r(t) - x_l(t))^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\frac{dx_r(t)}{dt}(1-\varsigma)}{(x_b - x_r(t))} \frac{\partial c}{\partial \varsigma} + \frac{D^3}{(x_b - x_r(t))^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \varsigma^2} \quad (12)$$

Використовуючи підстановки (із рівняння 7) та підставляючи їх у рівняння (9) отримуємо рівняння (10-12) для розрахунку закону росту дифузійного профілю з часом для кожної із трьох досліджуваних областей.

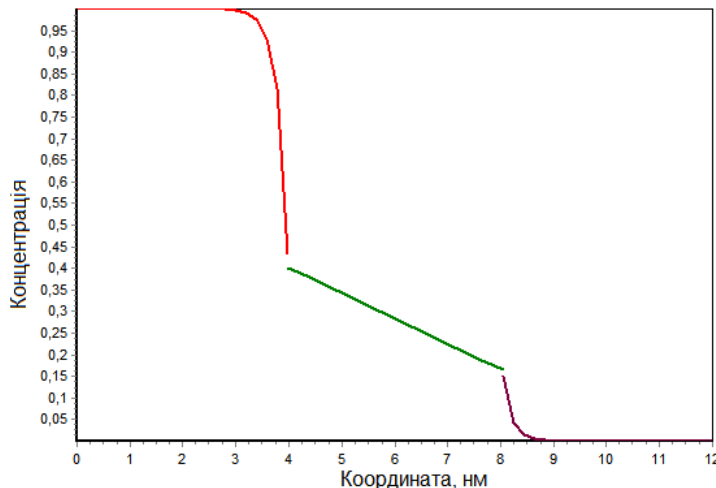


Рис. 6. Концентраційний профіль трифазної системи

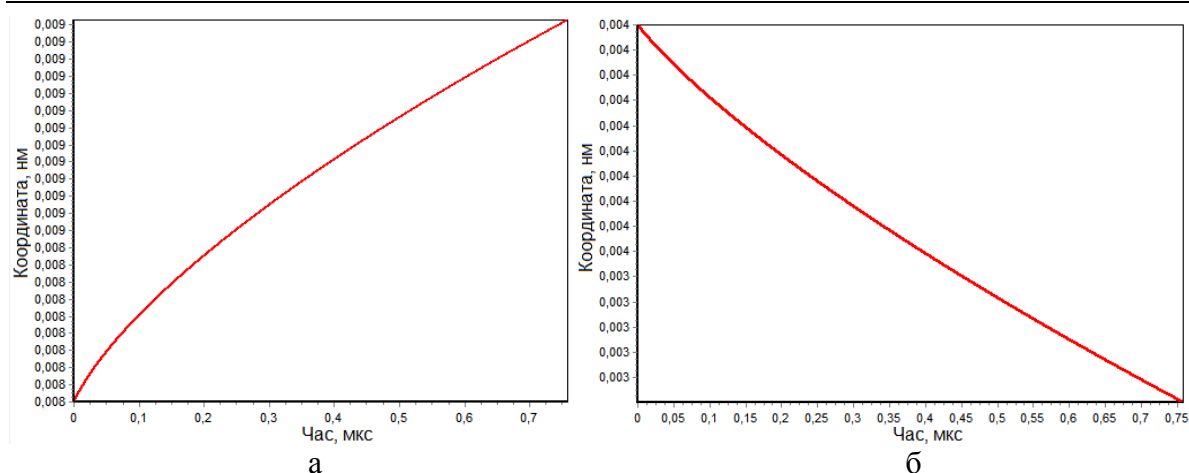


Рис. 7. Залежність положення границь від часу: (а) – лівої, (б) – правої

Висновки

В даній роботі було перевірено гіпотезу про можливість контактного плавлення в системі Ni-Al. Побудовані криві залежностей потенціалу Гіббса системи від концентрації нікелю для всіх стабільних та стехіометричних фаз, математичні моделі яких були описані в статті [1]. Встановлено, що виходячи суто із термодинамічного підходу, першою фазою, яка могла виникати у даній системі, є фаза Ni_1Al_1 , оскільки потенціал Гіббса для неї має найменше від'ємне значення у порівнянні із сумішню вихідних компонент. Якщо розглядати зародкоутворення тільки з кінетичної точки зору, то найімовірніше першою виникне рідка фаза, а потім із неї, після повного вичерпання алюмінію в системі, виникне фаза Ni_1Al_1 . Побудовано метастабільну фазову діаграму, при побудові якої вважалося, що стабільні інтерметалідні фази на початку пригнічені. Досліджено кінетику росту рідкого нікель-алюмінієвого прошарку. Встановлено, що закон зміщення лівої та правої границі з часом підкоряється параболічному закону.

Подяки

Автор вдячний проф. Гусаку А.М. за постановку задачі, консультації під час її розв'язання та обговорення результатів.

Література

1. Huang W., Chang Y. A. A thermodynamic analysis of the Ni-Al system // Intermetallics. – 1998. – V. 6. – P. 487- 498.
2. Dinsdale T. Sgте data for pure elements // Calphad. – 1991. – V. 15. – P. 317-425.
3. Rogachev A. S., Vadchenkova S. G., Baras F., Politano O., Rouvimiv S., Sachkova N. V., Mukasyan A. S. Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils // Acta Materialia. – 2014. – V. 66. – P. 86-96.
4. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – М: Наука, 1981. – 352 с.

Аннотация. О.М. Рымар. *Исследование конкуренции фаз в системе Ni-Al на ранних стадиях зародышеобразования.* В работе представлена компьютерная модель для проверки гипотезы о возможности метастабильного контактного плавления с помощью метода CALPHAD. Построены кривые зависимостей энергии Гиббса системы от концентрации никеля. Основываясь на предположении, что на

ранних стадиях зародышеобразования, возможно кинетическое угнетение стабильных интерметаллидных фаз, построена метастабильная фазовая диаграмма. Исследована кинетика роста жидкого слоя никель-алюминиевого раствора.

Ключевые слова: конкуренция фаз, контактное плавление, CALPHAD, метастабильная фазовая диаграмма, CBC.

Summary. *O.M. Rymar. Investigation of phase competition in the Ni-Al system at the early stages of nucleation. The paper presents a computer model to test the hypothesis of the possibility of a metastable contact melting using the CALPHAD approach. Curves of the Gibbs energy versus nickel concentration were constructed. Based on the assumption that in the early stages of nucleation a kinetic suppression of stable intermetallic phases is possible, the metastable phase diagram is constructed. The kinetics of growth of the liquid layer of nickel-aluminum solution is investigated.*

Keywords: phase competition, contact melting, CALPHAD, metastable phase diagram.

Одержано редакцією 22/07/2013

Прийнято до друку 08/08/2013

Відомості про авторів

Hodaj F. (Одаж Ф.), професор, PhD, Національний політехнічний інститут Гренобля (SIMaP, PHELMA, Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble INP, France), Франція

Безпальчук В.М., аспірант,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, monferat@ukr.net

Бондар В.Й., кандидат фіз.-мат. наук,
провідний науковий співробітник відділу індукованих мартенситних перетворень,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, v_bon@i.ua

Гаценко Т.С., аспірантка,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, tatyana.gatsenko@ukr.net

Гусак А.М., доктор фіз.-мат. наук, професор,
завідувач кафедри фізики, заслужений діяч науки і техніки України,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, amgusak@ukr.net

Данільченко В.Ю., доктор фіз.-мат. наук, професор,
завідувач відділу індукованих мартенситних перетворень,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, danila@imp.kiev.ua

Запорожець Т.В., кандидат фіз.-мат. наук, доцент
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, zaptet@ukr.net

Зраєв Д.О., магістрант,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, zrayev@mail.ru

Ковальчук А.О., кандидат фіз.-мат. наук, доцент
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, akov@cdu.edu.ua

Кравчук О.В., магістрант,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, leybal@ukr.net

Ляшенко О. Ю., аспірант спільної французько-української аспірантури,
Національний політехнічний інститут Гренобля (SIMaP, PHELMA,
Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble INP, France) та кафедра фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, lyashenko.al@gmail.com

Ляшенко Ю.О., кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
директор навчально-наукового інституту фізики, математики та комп'ютерно-інформаційних систем, Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, urico@ukr.net

Мазанко В.Ф., доктор технічних наук, професор,
завідувач відділу нестационарного масо перенесення,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142, Київ, Україна, vmazanko@imp.kiev.ua

Марченко С.В., аспірант,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, numosmanius@mail.ru

Римар О.М., аспірант,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, olegrim2525@ukr.net

Сторожук Н.В., викладач,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, nadushenka@ukr.net

Шматко О.А., доктор техн. наук, професор,
зав. відділом дифузійних процесів,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142, Київ, Україна, mailto:shmatko@imp.kiev.ua

Яковлев В.Є., кандидат фіз.-мат. наук,
молодший науковий співробітник відділу індукованих мартенситних перетворень,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142, Київ, Україна, zvik83@mail.ru

Зміст**Andriy M. Gusak, Oleksii Yu. Liashenko, Fiqiri Hodaj**

Models of phase formation, growth and competition in soldering – some new results.....3

В.Ю. Данільченко, В.Ф. Мазанко, В.Є. Яковлев

Дифузійні характеристики вуглецю у фазонагартваному сплаві H32.....19

В.Й. Бондар, В.Ю. Данільченко, В.Є. ЯковлевЗакономірності формування дефектів кристалічної будови
в процесі фазового нагартування в сплаві Г18С2.....25**Т.С. Гаценко, Ю.О. Ляшенко, О.А. Шматко**Вплив третього елементу на швидкість коміркового розпаду
в сплаві Cu-4,35 ат.%Ti31**Ю.О. Ляшенко**

Аналіз критеріїв пригнічення росту фаз в системах Ni-Si та Co-Si.....37

Т.В. ЗапорожецьПро застосовність континуального підходу
до опису еволюції порожнистих наночастинок.....46**О.В. Кравчук, А.О. Ковальчук**Монте-Карло моделювання утворення стехіометричних проміжних фаз
із сильною залежністю міжатомної взаємодії від ближнього порядку.....58**Д. О. Зраєв, С.В.Корнієнко**Експериментальне дослідження кінетики росту фази під дією
постійного електричного струму в системі мідь-олово.....64**Н.В. Сторожук**

Конкуренція течії ґратки та градієнта напруг.....70

В.М. БезпальчукМоделювання процесу напilenня в системі Ni-Al
методом молекулярної динаміки.....75**С.В. Марченко**Дослідження впливу концентрації нікелю у системі Ni-Al
на її інтервал плавлення методом молекулярної динаміки.....86**О.М. Римар**Дослідження конкуренції фаз у системі Ni-Al
на ранніх стадіях зародкоутворення.....91**Відомості про авторів.....101**

Content

Andriy M. Gusak, Oleksii Yu. Liashenko, Fiqiri Hodaj

Models of phase formation, growth and competition in soldering – some new results.....3

V.E. Danilchenko, V.F. Mazanko, V.E. Iakovlev

Diffusion characteristics of carbon in phase-hardened N32 alloy.....19

V.I. Bondar, V.E. Danilchenko, V.E. Iakovlev

Structural defects formation laws in the process of G18C2 alloy phase hardening.....25

T.S. Gatsenko, Yu.O. Lyashenko, O.A. Shmatko

The influence of alloying a third element on the rate
of the cellular precipitation in the Cu-4,35 at.%Ti alloy31

Yu.O. Lyashenko

Analysis of phase growth suppression criteria in Ni-Si and Co-Si systems.....37

T. V. Zaporozhets

On the applicability of the continuum approach
to describe the evolution of hollow nanoparticles.....46

O.V. Kravchuk, A.O. Kovalchuk

Monte-Carlo modeling of the stoichiometric intermediate phases
with strong dependence of interatomic interaction on the short range order.....58

D.O. Zraev, S.V. Kornienko

Experimental investigation of the phase growth kinetics
under the constant electric current in the Cu-Sn system.....64

N.V. Storozhuk

Competition between Kirkendall shift and backstress.....70

V.M. Bezpachuk

Molecular dynamics simulations of deposition in Ni-Al system.....75

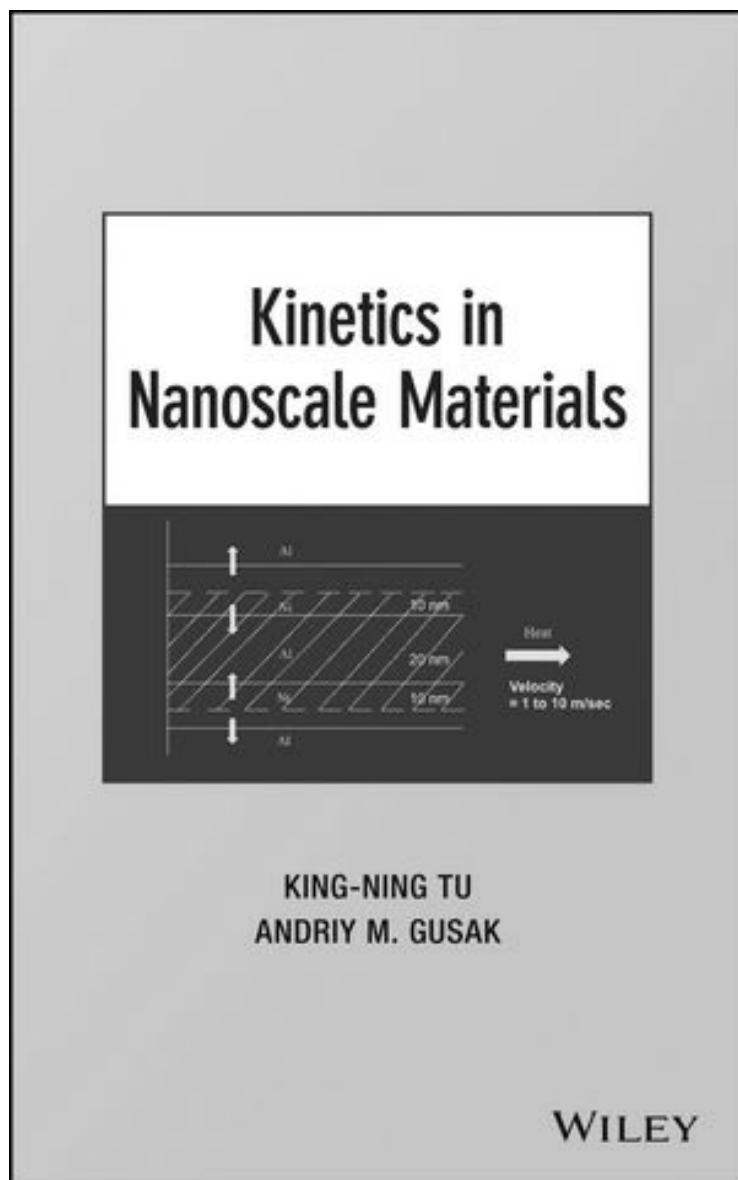
S.V. Marchenko

Influence of nickel content in aluminum on the melting interval – modeling by MD.....86

O.M. Rymar

Investigation of phase competition in the Ni-Al system
at the early stages of nucleation.....91

About the Authors101



**Kinetics in
Nanoscale Materials**
King-Ning Tu,
Andriy M. Gusak

ISBN: 978-0-470-88140-8
312 pages

Description

As the ability to produce nanomaterials advances, it becomes more important to understand how the energy of the atoms in these materials is affected by their reduced dimensions. Written by an acclaimed author team, *Kinetics in Nanoscale Materials* is the first book to discuss simple but effective models of the systems and processes that have recently been discovered. The text, for researchers and graduate students, combines the novelty of nanoscale processes and systems with the transparency of mathematical models and generality of basic ideas relating to nanoscience and nanotechnology.

Author Information

KING-NING TU, PhD, is Professor in the Department of Materials Science and Engineering at the University of California, Los Angeles. His research focuses on kinetic processes in thin films, metal-silicon interfaces, electromigration, lead-free solder metallurgy, and point contact reactions on silicon nanowires.

ANDRIY M. GUSAK, PhD, is Chair and Professor in the Department of Physics at Cherkasy National University. His research explores nanomaterial science and kinetics of nanoscale systems, with an emphasis on the development of microelectronic materials.

**ВІСНИК
ЧЕРКАСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія фізико-математичні науки
№ 16 (269)

Відповідальний за випуск:
Гусак А.М.

Відповідальний секретар:
Гладка Л.І.

Підписано до друку 26.09.2013. Формат 84x108/16.
Ум. Друк. арк. 8,0. Тираж 300 пр. Зам. № 4558

Видавець і виготівник видавничий відділ
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Адреса: 18000, Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн. 117,
Тел.(0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33,
e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>
Свідоцтво про внесення до державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р.