



УСЛОВИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА РЕАКЦИИ СВС В НАНОСЛОЙНЫХ ФОЛЬГАХ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ТЕПЛОПРОВОДЯЩИМ МАТЕРИАЛОМ

Т. В. ЗАПОРОЖЕЦ, канд. физ.-мат. наук, **А. М. ГУСАК**, д-р физ.-мат. наук
(Черкас. нац. ун-т им. Б. Хмельницкого),

А. И. УСТИНОВ, д-р физ.-мат. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Рассмотрена задача о распространении фронта безгазового горения (реакции СВС) в нанослойных фольгах, находящихся в тепловом контакте с соединяемыми поверхностями. Показано, что зависимость скорости распространения фронта горения от интенсивности теплоотвода имеет пороговый вид: существуют критические значения интенсивности теплоотвода, при которых в системе нанослойная фольга – теплопроводящий материал режим горения подавляется.

Ключевые слова: сварка и пайка, многослойные фольги, теплопроводящий материал, соединяемые поверхности, реакция самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, теплоотвод, пороговая толщина, аналитическая оценка

Материалы, в которых возможно протекание реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) между компонентами, входящими в их состав, рассматривают как перспективные для получения неразъемных соединений способами сварки или пайки [1–3]. Особый интерес вызывают многослойные фольги (МФ), состоящие из слоев на основе интерметаллидообразующих компонент, в которых при определенных условиях возможно протекание реакции СВС с большой интенсивностью выделения тепла. С уменьшением толщины слоев МФ до наномасштабного уровня скорость распространения реакции СВС достигает нескольких метров в секунду, а интенсивность тепловыделения — до 1...2 кВт/см². Размещение таких высокореактивных фольг между соединяемыми поверхностями при иницировании в них реакции СВС позволяет активизировать за счет выделяющегося тепла диффузионные процессы в зоне соединения или обеспечивать плавление припоя при пайке. Это дает возможность формировать неразъемные соединения материалов без их плавления. Для прогнозирования скорости распространения фронта реакции СВС, температуры на его фронте и интенсивности тепловыделения разработаны модели, учитывающие процессы диффузионного взаимодействия компонент в МФ и выделения тепла в условиях, когда отвод тепла во внешнюю среду отсутствует [4–8].

Для прогнозирования характеристик протекания реакции СВС в условиях, когда МФ находятся в контакте со свариваемыми поверхностями, необходимо учитывать обратное влияние теплоот-

вода на протекание реакции [9, 10]. В этом случае можно ожидать нелинейность в поведении системы и, в частности, существование фазового перехода «горение/гашение» при изменении параметров теплоотвода. Очевидно, что при очень интенсивном теплоотводе разогрев во фронте может оказаться недостаточным для дальнейшего протекания реакции. Вопрос только в том, является ли снижение скорости протекания реакции СВС с увеличением теплоотвода постепенным процессом или же она прекращается при достижении некоторой пороговой интенсивности теплоотвода.

В [5–7] предложена простая модель протекания СВС в МФ. Фольга представляла собой M чередующихся слоев компонент с периодом мультислоя $4l$ (l — половина толщины слоя одного компонента) с учетом прореагировавшего до начала СВС слоя толщиной Δy_0 . Наряду с численным решением модели для одно- и двухстадийной реакции предложена и апробирована аналитическая формула оценки скорости движения фронта при отсутствии внешнего теплоотвода:

$$V = \sqrt{\frac{2 a_{foil}^2 D_0 \Delta g T_0 (k_B T_f + Q)}{c(1-c) 4l^2 - \Delta y_0^2 Q^2 (T_f - T_0)} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_f}\right)}, \quad (1)$$

где c — средняя концентрация новой фазы с диффузионными характеристиками D_0 , Q и термодинамическим стимулом образования на один атом Δg ; a_{foil}^2 — коэффициент температуропроводности фольги; k_B — постоянная Больцмана; T_0 — начальная температура фольги; T_f — максимальная температура во фронте, которая определяется энергией фазообразования Δg , умноженной на коэффициент эффективности фольги $f = 1 - \Delta y_0 / 2l$:

$$3k_B(T_f - T_0) = f\Delta g. \quad (2)$$



В работе [6] этот подход был уточнен с учетом конечной скорости релаксации вакансий в металлических фольгах, что существенно снизило прогнозируемые скорости реакции СВС.

В данной работе рассматривается протекание реакции СВС в МФ, зажатой между двумя теплопроводящими пластинами (например, пластинами припоя, которые следует нагреть или расплавить с помощью СВС). Тогда отвод тепла может либо замедлить реакцию либо совсем ее погасить. Как видно из формулы (1), скорость реакции V в первую очередь определяется температурой фронта T_f . Очевидно, что теплоотвод должен снизить разогрев фольги. При этом степень снижения определяется скоростью: чем медленнее протекает реакция, тем дольше проходит фронт через данную точку, тем больше отводится тепла за время прохождения фронта, тем больше падает температура. Таким образом, между уменьшением скорости и снижением температуры существует положительная обратная связь, которая и может привести к выходу из стационарного режима — гашению. Для количественной оценки этого эффекта необходимо получить зависимость степени понижения температуры от скорости реакции СВС. Рассмотрим аналитическую оценку, а затем уточним ее с помощью численного решения задачи нестационарного теплопереноса.

Аналитическая оценка. Плотность потока теплоотвода j_Q^\perp с поверхности МФ (рис. 1) определяется характеристиками контактного материала:

$$j_Q^\perp = -\kappa_p \frac{\partial T}{\partial y} \eta, \quad (3)$$

где κ_p — коэффициент теплопроводности контактных пластин; η — безразмерный коэффициент эффективности контакта, который зависит от шероховатости контактной поверхности и определяется отношением площади эффективного контакта к общей площади ($0 < \eta \leq 1$).

Чтобы учесть влияние теплоотвода на протекание СВС, достаточно определить тепловой поток в данной точке только в пределах времени τ_f прохождения фронта через эту точку. Используя стандартное решение одномерной задачи теплопроводности, можно предположить, что поперечный градиент температуры, определяющий теплоотвод, имеет гауссов профиль:

$$\frac{\partial T}{\partial y} \sim -\frac{T_c - T_0}{\sqrt{\pi a_{foil}^2 t}} e^{-y^2/(4a_{foil}^2 t)}, \quad (4)$$

где T_c — температура в месте контакта.

Одно из приближений — формулу (4) получаем при постоянстве температуры на поверхности, в нашем случае эта температура изменяется по мере прохождения фронта, поэтому и необходимо

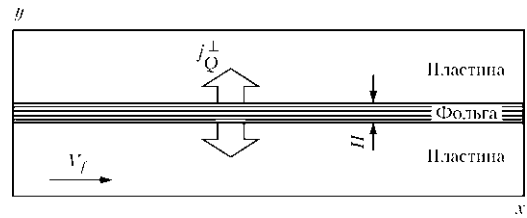


Рис. 1. Схема теплоотвода в системе фольга–пластины

полученные формулы проверять численным решением, в котором уравнение (4) не используется.

Если за время прохождения фронта τ_f температура в месте контакта T_c повышается от T_0 до максимального значения T_f можно оценить средний поперечный градиент температуры, заменив в (4) $T_c - T_0$ на $(T_f - T_0)/2$, а время t на τ_f .

Далее учитываем отданное тепло и соответственно изменение температуры за время прохождения фронта (а не позже), так как именно от этого зависит интенсивность реакции, а остывание фольги после прохождения реакции СВС на скорость движения фронта уже практически не влияет. При этом ширину фронта можно оценить аналогично ширине диффузионной зоны при диффузии $L_f = \sqrt{a_{foil}^2 \tau_f}$. В то же время ширина фронта $L_f = V_f \tau_f$. С учетом этого средний поперечный градиент температуры в области фронта СВС

можно представить в виде $\frac{\partial T}{\partial y} \sim \frac{T_f - T_0}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{V_f \tau_f}$. Таким

образом, плотность теплового потока обратно пропорциональна скорости фронта и времени его прохождения:

$$j_Q^\perp = \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f \tau_f}. \quad (5)$$

Тогда общее количество тепла, утраченное через единицу площади поверхности фольги, обратно пропорционально скорости

$$j_Q^\perp \tau_f = \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f}.$$

С учетом двухстороннего контакта фольги с контактными пластинами, теплоотвод с поверхности фольги площадью S_0 определим как $j_Q^\perp \tau_f 2S_0$. Считаем, что тепло забирается равномерно от каждого атома в данном сечении фольги. Это предположение выполняется только при достаточно тонкой фольге, если время выравнивания температуры по сечению существенно меньше времени прохождения фронта через это сечение: $(H/2)^2/a^2 \ll a^2/V_f^2$, т. е. $H \ll 2a^2/V_f \approx 2L_f$. Проще говоря, толщина фольги должна быть заметно меньше ширины фронта СВС. В противном случае необходимо рассчитывать профиль температуры

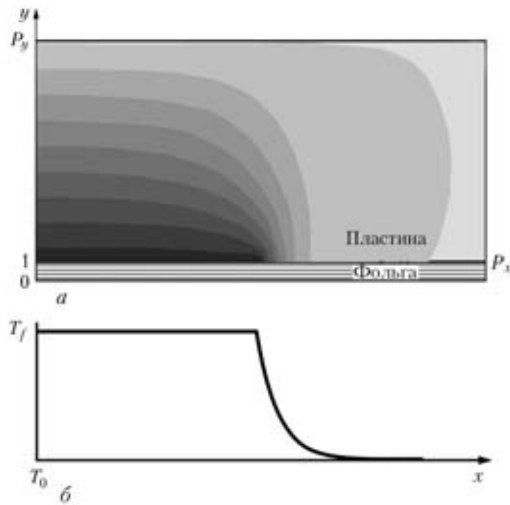


Рис. 2. Распространение тепла в пластине, примыкающей к поверхности фольги, в результате прохождения волны СВС (а) с температурным профилем (б)

вдоль сечения фольги. Площадка S_0 фольги толщиной $H = M\lambda$ содержит $S_0 H / \Omega$ атомов (Ω — атомный объем). Соответственно аналитическая оценка теплоотвода в расчете на один атом фольги составит

$$q_{an} = \frac{j_0^2 \tau_f^2}{H/\Omega} = \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} \frac{2\Omega}{H} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f} \quad (6)$$

Учет теплоотвода приводит к модификации формулы (2):

$$3k_B(T_f - T_0) = f\Delta g - \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} \frac{2\Omega}{H} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f}$$

В итоге получаем искомую зависимость температуры фронта как функцию скорости распространения фронта:

$$T_f = T_0 + \frac{f\Delta g}{3k_B(1 + U/V_f)} \quad (7)$$

где $U = \frac{1}{3k_B} \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} \frac{2\Omega}{H}$ — параметр, который с учетом соотношения Дюлонга – Пти можно трактовать как скорость теплоотвода (отношение толщины фольги $H/2$ к характерному времени ее остывания $(H/2)^2/a_p^2$):

$$U = \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \frac{a_p^2}{H} \quad (8)$$

a_p^2 — коэффициент температуропроводности пластины. Параметр U является интенсивностью теплоотвода (при его отсутствии $U = 0$).

Численный расчет теплоотвода. Для проверки и уточнения аналитической оценки (7) численно решена двумерная краевая задача тепло-

проводности в прилегающей к фольге пластине прямоугольной формы (рис. 2, а) при заданном температурном профиле СВС (рис. 2, б), который использовался как граничное условие на контакте фольга–пластина:

$$T(x, y = 0, t) = \begin{cases} T_f & x < V_f t, \\ T_0 + (T_f - T_0) \exp\left(-\frac{x - V_f t}{L_f}\right), & V_f t < x. \end{cases}$$

Граничные условия на остальных трех сторонах области тривиальны: $T(x, y = P_y, t) = T_0$,

$$\frac{\partial T}{\partial x}(x = 0, y, t) = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x}(x = P_x, y, t) = 0.$$

Для каждого узла сетки суммировали тепловые потоки, отданные фольгой пластине через контактную зону $P_y = 0 | P_y = 1$ до момента достижения температурой максимального значения T_f :

$$q_{num} = \kappa_p \eta \frac{\Omega}{H/2} \int_{\frac{x}{V_f} - \frac{2L_f}{V_f}}^{\frac{x}{V_f}} - \frac{\partial T(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=0} dt'$$

Значение теплового потока усредняли по узлам контактной зоны.

Численные расчеты показали, что грубая аналитическая оценка (6) оказалась точной: $q_{an}/q_{num} = 1,023$ (при $\eta = 1$, $H = 20$ мкм, $T_0 = 300$ К, $T_f = 2000$ К и теплопроводности для олова $\kappa_p = 65,7$ Дж/(м·с·К)).

Таким образом, аналитическая обратная пропорциональная зависимость теплоотвода от скорости распространения фронта корректна и формулы (7), (8) можно использовать для дальнейшего анализа режимов горения и гашения.

Самосогласованный расчет температуры и скорости фронта. Формулы (1) и (7) реализуют положительную обратную связь между скоростью фронта и понижением температуры в результате теплоотвода. Подставив формулу (8) в (1), получим трансцендентное уравнение для скорости фронта СВС как функции от характеристической скорости теплоотвода U и эффективности фольги f .

Из формулы (8) очевидно, что управлять значением U можно, изменив коэффициент эффективности контакта и толщину фольги. На рис. 3, а, б показаны максимальная температура и скорость фронта реакции СВС в зависимости от того или другого параметра при неизменных остальных характеристиках системы. Обе зависимости имеют скачок, соответствующий некоторому критическому значению интенсивности теплоотвода U_{cr} , при котором решение системы (1), (7) скачком переходит к $V_f = 0$, $T_f = T_0$, т. е. при $U < U_{cr}$ реакция СВС возможна, а при $U > U_{cr}$ она гасится.

Еще одним немаловажным фактором, определяющим переключение режимов «горение/гаше-

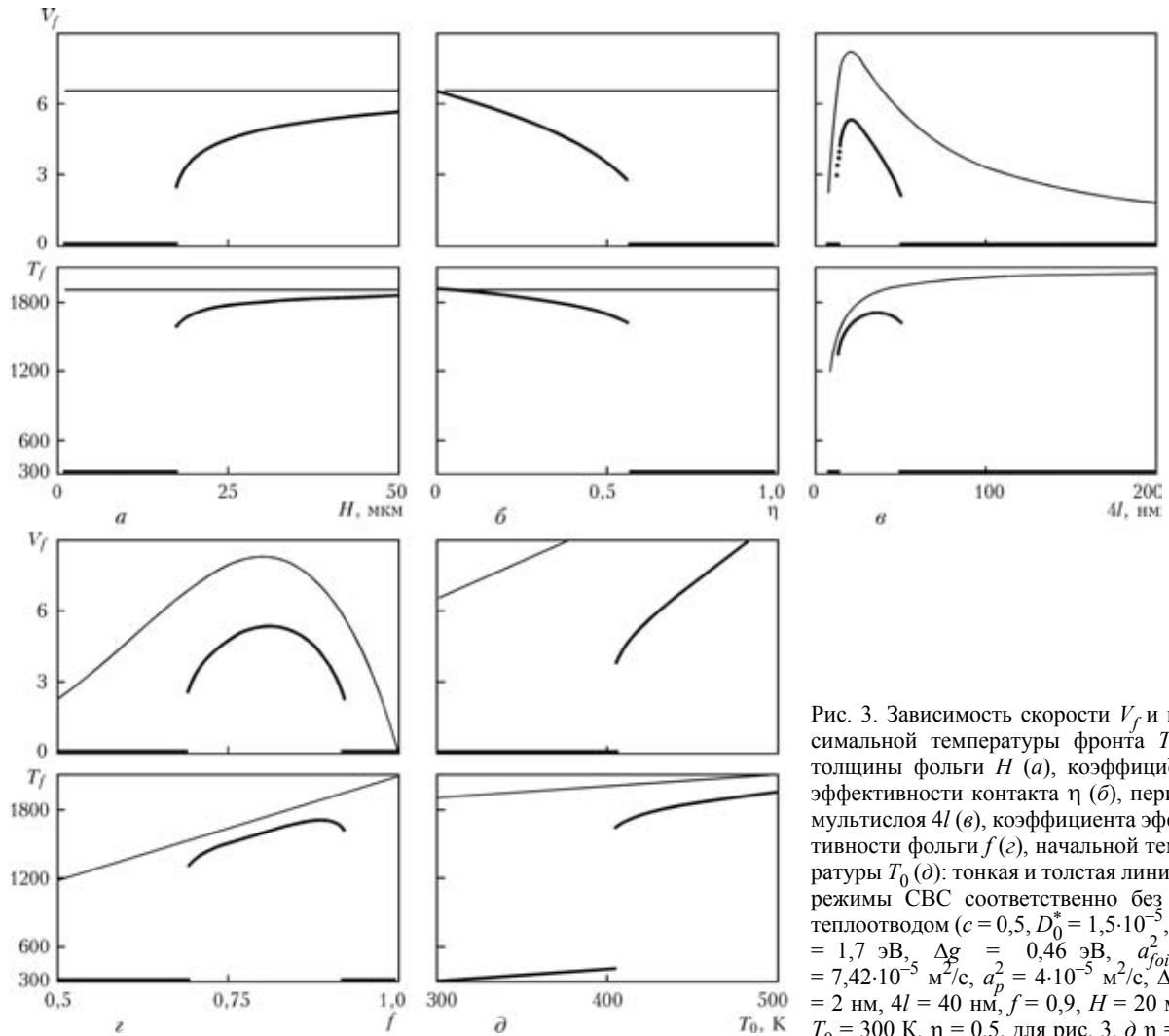


Рис. 3. Зависимость скорости V_f и максимальной температуры фронта T_f от толщины фольги H (а), коэффициента эффективности контакта η (б), периода мультислоя $4l$ (в), коэффициента эффективности фольги f (г), начальной температуры T_0 (д): тонкая и толстая линии — режимы СВС соответственно без и с теплоотводом ($c = 0,5, D_0^* = 1,5 \cdot 10^{-5}, Q = 1,7$ эВ, $\Delta g = 0,46$ эВ, $a_{foil}^2 = 7,42 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}, a_p^2 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}, \Delta y_0 = 2 \text{ нм}, 4l = 40 \text{ нм}, f = 0,9, H = 20 \text{ мкм}, T_0 = 300 \text{ К}, \eta = 0,5$, для рис. 3, д $\eta = 1$)

ние», является период мультислоя $4l$. Как показано в работах [4–6], скорость распространения фронта в отсутствие теплоотвода имеет немонотонный характер при изменении периода мультислоя (рис. 3, в): при малом периоде существенное влияние оказывает Δy_0 , при большом — падает диффузионная активность фазообразования. Оба фактора снижают разогрев при реакции СВС и соответственно вероятность ее протекания.

Кроме того, экспериментально установлено, что в низкорективных МФ протекание реакции горения возможно при незначительном их прогреве перед иницированием реакции [11]. Повышение внешней температуры способствует экспоненциальному возрастанию коэффициента диффузии и соответственно скорости тепловыделения для поддержания режима СВС.

Таким образом, возможность протекания реакции СВС в МФ, находящейся в тепловом контакте со свариваемыми поверхностями, определяется следующими факторами:

1) шероховатостью или давлением на контакте фольги с пластинами — чем меньше давление, тем хуже тепловой контакт, тем больше тепловое

сопротивление на контакте, тем ближе коэффициент теплоотвода к нулю (см. рис. 3, а);

2) толщиной фольги H — чем толще фольга при неизменном периоде, тем эффективнее прогрев, тем сложнее погасить реакцию (рис. 3, б);

3) периодом $4l$ и эффективностью f мультислоя МФ — немонотонная зависимость $V_f(4l)$ чувствительна к теплоотводу при слишком тонких мультислоях (мало f , так как всегда присутствует прослойка Δy_0) и при толстых слоях (близких к системам микронных размеров) гашение отсутствует только в определенном интервале значений периода мультислоя $4l$ (рис. 3, в) или эффективности фольги f (см. рис. 3, г);

4) температурой внешней среды T_0 — чем выше начальная температура системы фольга–пластины, тем эффективнее реакционная диффузия, тем сложнее погасить реакцию (см. рис. 3, д).

Если третий и четвертый факторы влияют на теплоотвод косвенно, определяя недостаточный локальный разогрев при низкой скорости распространения волны СВС, то первые два непосредственно определяют интенсивность теплоотвода (8).



Соотношение для критического набора параметров, при которых возможно горение, целесообразно переписать как зависимость $H(\eta, U)$. Тогда при фиксированных остальных параметрах можно ввести критическое значение толщины

$$H_{cr} = \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \frac{a_p^2}{U_{cr}} \quad (9)$$

Параметр H_{cr} , выше которого возможен стационарный режим СВС, назовем порогом горения. Тогда критерием горения при фиксированном значении η можно считать условие $H > H_{cr}$. В то же время при постоянной толщине фольги критерием горения можно считать пороговое значение $\eta_{cr} = \frac{\sqrt{\pi} H}{a_p^2} U_{cr}$ (реакция протекает при $\eta < \eta_{cr}$).

Зависимость критической толщины фольги от энергии фазообразования и энергии активации диффузии. Поскольку скорость фронта СВС в первую очередь определяется стимулом реакции Δg и энергией активации реакции Q , то от этих же параметров зависит критерий гашения. Решив систему (1), (7) при различных значениях Δg , Q , η и при фиксированных $4l$ и f , установлено, что зависимость $H_{cr}(\Delta g, Q, \eta)$ хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией

$$H_{cr}(\Delta g, Q, \eta) = \eta H_0(\Delta g) \exp\left(\frac{Q}{Q^*(\Delta g)}\right), \quad (10)$$

где $Q^*(\Delta g) \approx b_Q \Delta g + Q_0$, $H_0(\Delta g) \approx b_H \ln(\Delta g/Q_0)$, коэффициенты b_Q и b_H зависят от периода мультислоя $4l$ и эффективности фольги f (точный вид зависимостей будет рассмотрен в отдельной работе).

Выводы

1. Показано, что учет отвода тепла с фронта реакции СВС, распространяющейся в нанослойной фольге, находящейся в тепловом контакте с окружающей средой, при определенных условиях может приводить к ее гашению.

2. Горение возможно, если характеристическая скорость теплоотвода, определяемая уравнением (8), превышает пороговое значение, которое в первую очередь зависит от энергии активации диффузии, термодинамического стимула образования интерметаллида и температуры среды.

3. Гашение реакции СВС в системе МФ — теплопроводящий материал можно избежать пу-

тем увеличения толщины фольги, ухудшения теплового контакта между элементами системы, повышением температуры и реактивной способности фольги (выбором толщины слоев, обеспечивающих более высокую скорость распространения фронта реакции СВС, и уменьшением толщины интерметаллида на межслоевых границах).

4. Предложена аналитическая аппроксимация (10) пороговой толщины для режима горения от энергии активации и термодинамического стимула реакции.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій».

1. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Отв. ред. А. Г. Мержанов. — Черноголовка: Территория, 2003. — 368 с.
2. Barzykin V. V., Merzhanov A. G., Strunina A. G. Ignition of heterogeneous systems containing condensed reaction products // Proc. 23rd Int. symp. on combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990. — P. 1725–1731.
3. Diffusion welding of γ -TiAl alloys through nanolayered foil of Ti/Al system / A. I. Ustinov, Yu. V. Falchenko, A. Ya. Ischenko et al. // Intermetallics. — 2008. — **16**. — P. 1043.
4. Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils / B. Mann, A. J. Gaven, M. E. Reiss et al. // J. Appl. Phys. — 1997. — **82**, № 3. — P. 1178–1188.
5. Запорожец Т. В., Гусак А. М., Устинов А. И. Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах (феноменологическая модель). 1. Одностадийная реакция // Современ. электрометаллургия. — 2010. — **1**. — С. 40–46.
6. Zaporozhets T. V., Gusak A. M., Ustinov A. I. SHS reactions in nanosized multilayers — analytic model versus numeric model // Intern. J. of Self Propagating High Temperature Synthesis. — 2010. — **19**, № 4. — P. 227–236.
7. Запорожец Т. В. Моделирование стационарного режима распространения реакции СВС в нанослойных материалах (феноменологическая модель). Двухстадийная реакция // Вісн. Черкас. ун-ту. — 2010. — **171**. — С. 16–30.
8. Characterization of self-propagating formation reactions in Ni/Zr multilayered foils using reaction heats, velocities, and temperature-time profiles / S. C. Barron, R. Knepper, N. Walker, T. P. Weihs // J. Appl. Phys. — 2011. — **109**. — P. 13–19.
9. Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils / J. Wang, E. Besnoin, A. Duckham et al. // Ibid. — 2004. — **95**, № 1. — P. 248.
10. Effects of physical properties of components on reactive nanolayer joining / J. Wang, E. Besnoin, O. M. Knio, T. P. J. Weihs // Ibid. — 2005. — **97**, № 11. — P. 114–307.
11. Автоволновое распространение экзотермических реакций в тонких многослойных пленках системы Ti–Al / А. Э. Григорян, Н. Г. Елистратов, Д. Ю. Ковалев и др. // Докл. РАН. — 2001. — **381**, № 3. — С. 368–372.

The paper deals with the problem of propagation of the front of gas-free combustion (reaction СВС) in nanolayered foils, which are in thermal contact with the surfaces being joined. It is shown that dependence of the velocity of propagation of the combustion front on heat removal intensity is of a threshold nature: there exist critical values of heat removal intensity, at which the combustion mode in nanolayered foil — conducting material system is suppressed.

Поступила в редакцию 11.04.2011