

ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРИ БАГАТОШАРОВИХ ФОЛЬГ Al/Ni НА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ІНІЦІЙОВАНІ НАГРІВАННЯМ

А.І. Устінов, С.О. Демченко

ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

При нагріванні багатошарової фольги Al/Ni дифузійна взаємодія між компонентами супроводжується фазовими перетвореннями, які можуть відбуватися по двоканальній багатостадійній або одноканальній одностадійній схемам. Показано, що тип схеми, за якою протікають фазові перетворення в досліджуваних багатошарових фольгах, пов'язаний з процесом формування метастабільної Al_9Ni_2 -фази на границях розділу шарів. В роботі проведено дослідження впливу характеристик мікроструктури багатошарових фольг на утворення метастабільної Al_9Ni_2 -фази. Встановлено, що товщина прошарків Al_9Ni_2 -фази визначається товщиною шарів алюмінію у вихідній багатошаровій фользі. При товщині шарів Al 70...80 нм і більше товщина прошарків Al_9Ni_2 -фази практично не змінюється і становить близько 30...35 нм; при зменшенні товщини шарів Al товщина прошарків Al_9Ni_2 -фази різко зменшується, а при товщині шарів Al менше 10...12 нм прошарки метастабільної Al_9Ni_2 -фази не утворюються. Процес утворення прошарків метастабільної Al_9Ni_2 -фази характеризується високою швидкістю та наявністю інкубаційного часу. На основі отриманих результатів запропонована структурно-кінетична діаграма, яка дозволяє визначити умови запобігання багатостадійному процесу досягнення рівноважного стану фольги в процесі її нагрівання. Бібліогр. 15, табл. 1, рис. 8.

Ключові слова: багатошарові фольги; електронно-променеве осадження; фазові перетворення; інтерметаліди; реакція СВС

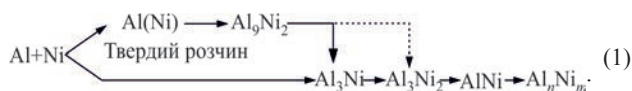
Вступ. Відомо, що багатошарові фольги (БФ), що складаються із шарів Al та Ni, можуть бути використані як проміжні прошарки при отриманні нероз'ємних з'єднань. Процес з'єднання матеріалів за допомогою БФ реалізують або шляхом ініціювання реакції самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), що забезпечує локальний розігрів зони з'єднання, або за рахунок протікання в БФ твердофазних реакцій, ініційованих безперервним нагріванням, які активують дифузійні процеси у зоні з'єднання [1, 2]. Тому можливість прогнозування кінетики протікання фазових перетворень в БФ в залежності від їхнього хімічного складу та періоду модуляції як у процесі безперервного нагріву, так і в результаті протікання реакції СВС є необхідною умовою їх ефективного практичного застосування.

Феноменологічні моделі, що описують поширення фронту реакції СВС в БФ ґрунтуються на припущенні про існування на границі розділу шарів тонкого проміжного прошарку зі структурою інтерметаліду, який виникає в процесі приготування БФ. Розрахунки на основі цих моделей показують, що товщина прошарку в кілька нанометрів може істотно впливати на характеристики реакції СВС [3]. На цій підставі припускають, що цим обумовлена висока чутливість характеристик реакції СВС до методу приготування БФ.

З іншого боку, у ряді робіт показано, що метод приготування БФ впливає на початкові стадії фазо-

вих перетворень, ініційованих безперервним нагріванням. Наприклад, при нагріванні БФ, отриманих методами магнетронного [4] або електронно-променевого осадження, замість стабільної фази Al_3Ni першою утворюється метастабільна фаза Al_9Ni_2 [5], тоді як при нагріванні БФ, отриманих методами холодної прокатки ламінатів [6], першою спостерігається формування стабільної фази Al_3Ni . Таку відмінність у фазоутворенні при безперервному нагріванні БФ ряд авторів [4] пов'язують з різною структурою границь між шарами компонент, яка залежить від методу приготування фольги.

У роботі [5] на прикладі БФ Al/Ni, отриманих методом електронно-променевого осадження, з різним співвідношенням вихідних компонент і періодами модуляції від 50 до 500 нм було показано, що початкові стадії фазових перетворень при безперервному нагріванні характеризуються утворенням фази Al_9Ni_2 в області температур 200...250 °С. При подальшому підвищенні температури фазові перетворення в БФ реалізуються за двоканальною схемою:



Крім того, на утворення метастабільної фази Al_9Ni_2 суттєво може впливати також і період модуляції шарів [7]. Так, при безперервному нагріванні Al/Ni фольг, отриманих методами магнетронного осадження, формування фази Al_9Ni_2 спостеріга-

А.І. Устінов — <https://orcid.org/0000-0002-8855-3499>, С.О. Демченко — <https://orcid.org/0000-0002-2412-4214>

ли тільки у випадку фольг з періодом модуляції більше 20...25 нм, а в БФ з періодом модуляції менше 20...25 нм — формування інтерметаліду, що відповідає стехіометрії фольги без утворення проміжних фаз:



Подібна одноканальна схема перетворень на БФ, як припускають автори роботи [8], реалізується також при ініціюванні в реакції СВС.

Таким чином, результати проведених досліджень показують, що послідовність фазових перетворень у БФ залежить від ряду факторів, які умовно можна розділити на три групи чинників: метод виготовлення БФ, характеристики мікроструктури БФ (хімічний склад, період чергування шарів тощо), режим протікання реакції синтезу (швидкість нагрівання).

Разом з тим, дотепер у літературі відсутні роботи, спрямовані на встановлення параметрів, що визначають зміну режимів перебігу реакції синтезу залежно від характеристик мікроструктури БФ та природи цього явища.

В зв'язку з вищезазначеним, в роботі проведено дослідження впливу характеристик мікроструктури БФ Al/Ni на закономірності протікання фазових перетворень, ініційованих у них нагріванням, з метою встановлення факторів, що визначають зміну схеми фазових перетворень з двоканальної багатостадійної на одноканальну одностадійну.

Експериментальні дослідження. Багатшарові фольги були отримані методом електронно-про-

меневого випаровування елементів у вакуумі з їх пошаровим осадженням на підкладку, який детально описаний в роботі [9]. В якості вихідних компонентів служили зливки Al (99,95 %) і Ni (99,98 %). Температура підкладки у процесі осадження становила 150...170 °С, швидкість осадження — близько 2...5 нм/с. Вибір певного співвідношення між щільністю парового потоку та швидкістю обертання підкладки дозволяв отримувати фольги з різним співвідношенням елементів та різними товщинами шарів Al та Ni. Загальна товщина фольг становила від 30 до 150 мкм, а період чергування (λ) шарів Al та Ni — від 25 до 600 нм. Хімічний склад фольг варіювали від $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75}$ до $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ (ат. %).

Температурні інтервали фазових перетворень при нагріванні БФ вивчали методом ДТА на установці ВДТА-8 при швидкості нагрівання фольг порядку 0,8 град/с. Для кількісної оцінки теплових ефектів у роботі використовували диференціальний скануючий калориметр (ДСК) DuPont 1090 Thermal Analyser. Рентгендифракційні вимірювання проводили в геометрії $\theta-2\theta$ на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні $\text{Cu-K}\alpha$. Мікроструктуру зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа CamScan-4, оснащеного енергодисперсійним спектрометром Energy200, для визначення хімічного складу.

Результати досліджень та їх обговорення. Дослідження процесу формування метастабільної фази Al_3Ni_2 проводили методом рентгеноструктурного аналізу після ізотермічних відпалів БФ

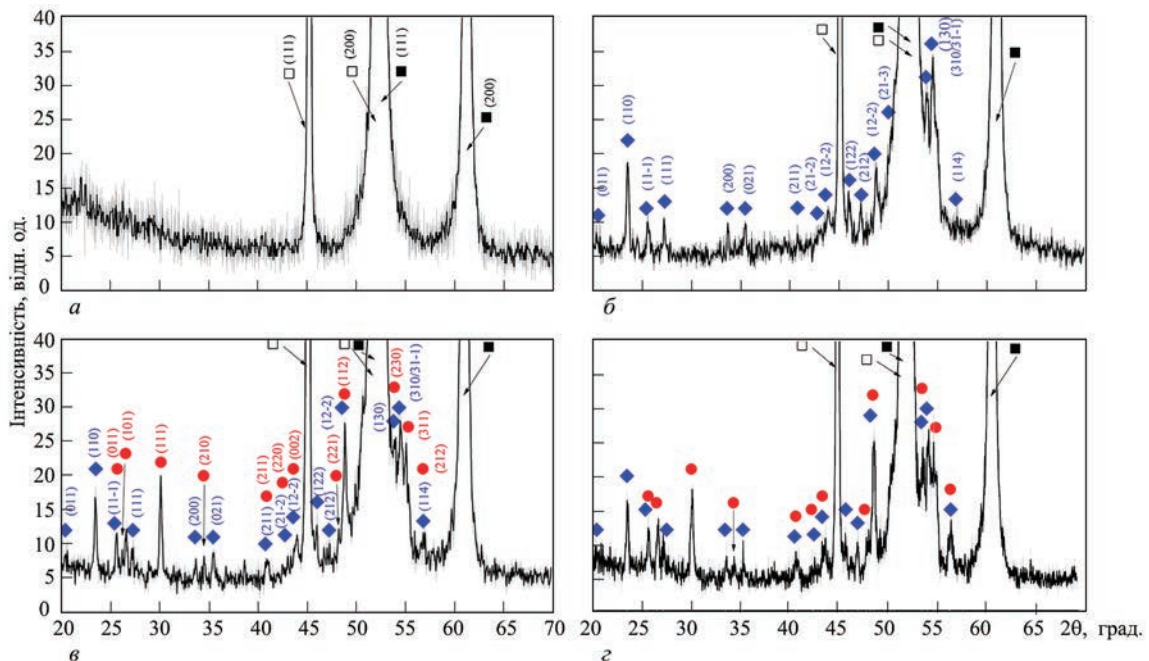


Рис. 1. Дифрактограми БФ Al/Ni у вихідному стані (а), після нагрівання до температури, °С: 250 (б), 250 та витримки протягом 30 хв (в), 300 (г): □ — Al; ■ — Ni; ◆ — Al_3Ni_2 ; ● — Al_3Ni

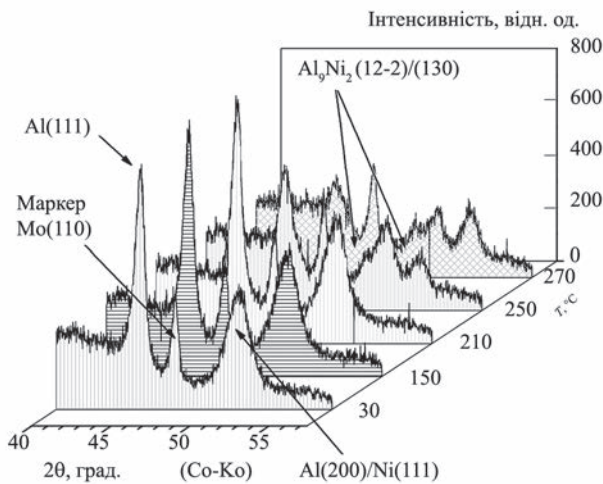


Рис. 2. Фрагменти дифрактограм, отриманих безпосередньо в процесі нагрівання БФ Al/Ni (3Al:1Ni, $\lambda = 120$ нм) із швидкістю 20 °C/хв (частота зйомки 1 хв⁻¹)

(Al₅₀Ni₅₀, $\lambda = 110$ нм) залежно від часу. Встановлено, що формування фази Al₉Ni₂ відбувається при нагріванні БФ до температури 250 °C (рис. 1). Витримка при даній температурі у перші моменти часу призводить до незначного зростання об'ємної частки фази Al₉Ni₂. При подальшому збільшенні часу відпалу спостерігається утворення фази Al₃Ni, що супроводжується зменшенням інтенсивності дифракційних піків Al та Ni. При цьому утворення фази Al₃Ni не призводить до зниження інтенсивності дифракційних піків (об'ємної частки) фази Al₉Ni₂. Підвищення температури відпалу БФ до 300 °C також не призводить до подальшого збільшення об'ємної частки фази Al₉Ni₂.

Часовий інтервал процесу утворення фази Al₉Ni₂ було оцінено методом in-situ рентгенівської дифрактометрії при безперервному нагріванні БФ зі швидкістю 20 град/хв. З наведених на рис. 2

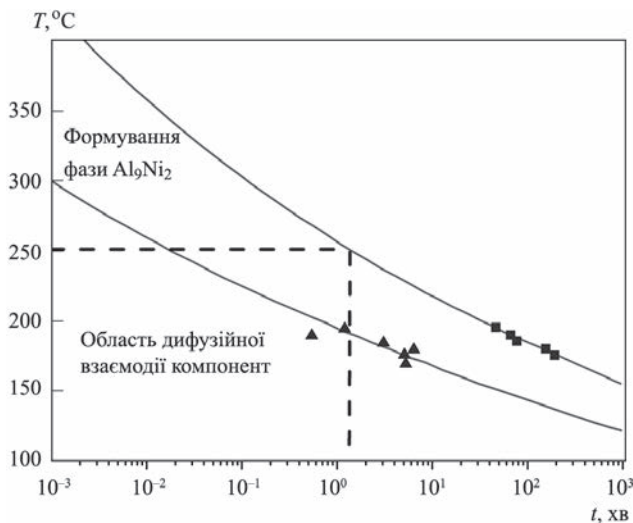


Рис. 3. Температурно-часова діаграма формування фази Al₉Ni₂ (суцільні лінії і експериментальні точки) при ізотермічній витримці БФ Al/Ni (період чергування шарів $\lambda = 80$ нм), отриманих магнетронним осадженням [10]

дифрактограм видно, що характерні дифракційні піки фази Al₉Ni₂ з'являються протягом приблизно 1 хв при досягненні температури 250 °C, а при подальшому підвищенні температури їх інтенсивність залишається практично незмінною. Це свідчить про високу швидкість утворення фази Al₉Ni₂ та дискретний характер перетворення.

Подібні результати були отримані раніше у роботі [10] при дослідженні кінетики утворення фази Al₉Ni₂ у процесі ізотермічного відпалу при температурі 200 °C БФ, виготовлених магнетронним осадженням (рис. 3). Встановлено, що утворенню фази Al₉Ni₂ передують деякий період затримки (інкубаційний час). По завершенню інкубаційного часу починається утворення фази Al₉Ni₂, проте цей процес відбувається лише в деякому обмеженому інтервалі часу, тривалість якого залежить від температури відпалу (зі збільшенням температури відпалу час утворення фази Al₉Ni₂ скорочується). Згідно з представленою на рис. 3 діаграмою, при температурах відпалу порядку 250 °C час перетворення повинен становити близько 1 хв, що задовільно узгоджується з отриманими результатами. Штриховими лініями позначено температурно-часовий інтервал утворення фази Al₉Ni₂, виявлений в даній роботі на БФ Al/Ni, отриманих методом електронно-променевого осадження (штрихові лінії, накладені зверху на діаграму).

Автори роботи [10] вважають, що наявність інкубаційного періоду при утворенні фази Al₉Ni₂ в процесі ізотермічного відпалу БФ, низька енергія активації процесу перетворення і висока швидкість його протікання обумовлені тим, що формуванню фази Al₉Ni₂ передують процес утворення твердого розчину Al(Ni) на міжфазних границях. На підтвердження цього автори наводять дані ДСК, згідно з якими до появи низькотемпературного піку тепловиділення, характерного для утворення фази Al₉Ni₂, спостерігається розмитий пік, який може бути пов'язаний з тепловиділенням, зумовленим формуванням твердого розчину нікелю в алюмінії.

Можна припустити, що утворення твердого розчину нікелю в алюмінії можливе за умови, якщо існують термодинамічні фактори, які перешкоджають зародженню фази Al₉Ni₂ на початкових стадіях відпалу, а дифузійна рухливість нікелю атомів досить висока при настільки низьких температурах.

Затримка у зародженні фази Al₉Ni₂ може бути обумовлена наявністю значного концентраційного градієнту на границях між шарами нікелю та алюмінію в БФ у вихідному стані. Відповідно до роботи [11] у таких умовах утворення зародків фаз стає

термодинамічно не вигідним. На прикладі шаруватої системи Al/Co було показано, що зародження фази Al_9Co_2 відбувається тільки після того, як концентраційний профіль на границі розділу елементів ставав більш пологим (після відпалу при $300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 хв).

Таким чином, наявність значного концентраційного градієнту на границі розділу елементів може перешкоджати утворенню зародків нової фази на початкових стадіях відпалу і сприятиме дифузійному перерозподілу елементів за умови, що дифузійна рухливість атомів буде досить високою за таких низьких температур.

Враховуючи, що подібні явища спостерігаються тільки в БФ, отриманих методами фізичного осадження елементів за відносно низьких температур, припустили, що їх аномально висока дифузійна рухливість може бути обумовлена присутністю значної кількості нерівноважних (надлишкових) вакансій. Згідно з чисельним моделюванням, проведеним у роботі [12], концентрація надлишкових вакансій у конденсатах металів залежить від температури та швидкості їх осадження і може перевищувати їх рівноважне значення на 5...10 порядків. Зважаючи, що концентрація вакансій істотно впливає на коефіцієнт дифузії атомів [13], можна припустити, що саме наявність значної кількості надлишкових вакансій в БФ, виготовлених методами фізичного осадження, забезпечує процес формування прошарку твердого розчину нікелю в алюмінії на границях розділу цих елементів за короткий період часу і за відносно низьких температур.

В роботі [5] показана можливість реалізації процесу формування фази Al_9Ni_2 з твердого розчину Al(Ni) за зсувним механізмом. Такий механізм перетворення забезпечує орієнтаційні співвідношення між кристалографічними ґратками алюмінію та фази Al_9Ni_2 , тоді як саме перетворення не вимагає високої енергії активації і може здійснюватися за відносно низьких температур.

З порівняння кристалічних ґраток алюмінію і фази Al_9Ni_2 випливає, що при реалізації тако-

го типу фазового перетворення, крім наявності зсувної компоненти деформації в об'ємі, який перетворюється, також буде присутня складова деформації, пов'язана зі зміною об'єму, яка в міру збільшення товщини прошарку фази Al_9Ni_2 буде накопичуватися. Зважаючи, що для дифузійної пари Al–Ni характерним є наявність значної асиметрії дифузійних потоків з переважанням руху атомів нікелю в шари алюмінію [14], ріст товщини прошарку фази Al_9Ni_2 викликати значні пружні спотворення в областях алюмінію, які не беруть участь у перетворенні. Внаслідок цього при досягненні певної величини прошарку фази Al_9Ni_2 його подальше зростання може стати енергетично не вигідним. Цим може бути пояснений виявлений дискретний характер процесу утворення і росту фази Al_9Ni_2 .

Окрім того, з представлених вище міркувань випливає, що на ріст товщини прошарку фази Al_9Ni_2 можуть впливати як власні пружні поля, створювані нею в матриці (алюмінії), так і пружні поля сусідніх прошарків фази Al_9Ni_2 , оскільки при зменшенні товщини алюмінієвих шарів відстань між сусідніми прошарками фази Al_9Ni_2 також буде зменшуватися.

При дослідженні мікроструктури загартованого розплаву Al–Ni було встановлено, що в результаті розпаду пересиченого твердого розчину нікелю в алюмінії можуть утворюватися виділення фази Al_9Ni_2 у вигляді пластин, завтовшки менше 30 нм і довжиною близько 100...150 нм [15]. Електронно-мікроскопічні дослідження морфології фази Al_9Ni_2 , що утворюється в БФ в процесі її відпалу, показали, що і в цьому випадку фаза Al_9Ni_2 має форму близьку до пластинчастої і розташовується переважно вздовж границі розділу шарів алюмінію та нікелю [7].

Якщо припустити, що фаза Al_9Ni_2 утворюється в БФ на границях між шарами алюмінію та нікелю (рис. 4) та має форму пластин, то можемо розрахувати загальну кількість тепла ($Q_{теор}$), що утворюється при цьому фазовому перетворенні, виходячи

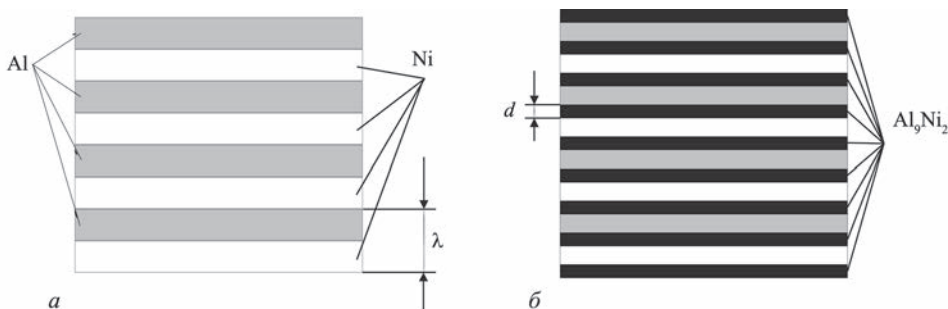


Рис. 4. Схема мікроструктури поперечного перерізу БФ з періодом чергування шарів λ у вихідному стані (а) і після утворення прошарків фази Al_9Ni_2 завтовшки d (б)

Характеристики мікроструктури БФ і товщини прошарків фази Al_9Ni_2 , що утворилися в ній при нагріванні

Номер п/п	Хімічний склад БФ, ат. %	Питоме тепловиділення, що припадає на 1-й пік (E), Дж/г	Період чергування шарів, нм	Товщина, нм	
				шарів Al	прошарків фази Al_9Ni_2
1	$Al_{86,5}-Ni_{13,5}$	+261	266	230	37,5
2	$Al_{51}-Ni_{49}$	+208	200	137	34,5
3	$Al_{61,2}-Ni_{38,8}$	+192	135	95	27,5
4	$Al_{67}-Ni_{32}$	+294	140	93	33,0
5	$Al_{63}-Ni_{37}$	+332	110	69	29,0
6	$Al_{86,5}-Ni_{13,5}$	+445	63	55	14,8
7	$Al_{42}-Ni_{58}$	+107	106	44	10,4
8	$Al_{49}-Ni_{51}$	+103	26	13	2,5

із об'єму фази Al_9Ni_2 та питомої теплоти її утворення ΔH , як:

$$Q_{theor} = Sd\rho_{Al_9Ni_2} \Delta H \frac{2d}{\lambda}, \quad (3)$$

де S і d — площа поверхні і товщина БФ відповідно; λ — період чергування шарів БФ; $\rho_{Al_9Ni_2}$ — густина фази Al_9Ni_2 .

На рис. 5 наведено характерну діаграму тепловиділення, отриману методом ДСК при безперервному нагріванні БФ Al/Ni з періодом чергування шарів 110 нм і еквіатомним співвідношенням компонент. Відповідно до досліджень, проведених раніше, перший пік тепловиділення на діаграмі ДСК відповідає формуванню фази Al_9Ni_2 . Площа під першим піком (описана, наприклад, за допомогою функції Гауса) відповідає теплоті утворення прошарків фази Al_9Ni_2 .

Тоді сумарну кількість тепла, що виділяється в БФ на першому етапі фазового перетворення (Q_{exp}) при її нагріванні, можливо оцінити за даними ДСК як:

$$Q_{exp} = ESd\rho_{MF} \quad (4)$$

Тепловий потік, мВт/мг

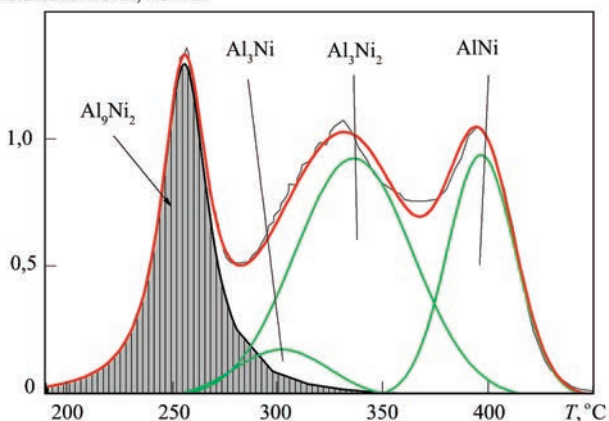


Рис. 5. Діаграма ДСК, отримана при безперервному нагріванні БФ Al/Ni еквіатомного складу з періодом 110 нм

де E — питома теплота, що припадає на 1-й пік ДСК діаграми (формування фази Al_9Ni_2) при нагріванні БФ; ρ_{MF} — густина БФ.

Нехтуючи температурною залежністю величини ΔH — теплоти утворення фази Al_9Ni_2 , приведеної в роботі [7], припустимо, що $Q_{theor} = Q_{exp}$ і оцінимо товщину прошарку фази Al_9Ni_2 , що утворюється в процесі безперервного нагрівання БФ, як:

$$d = \frac{E\rho_{MF}\lambda}{2\rho_{Al_9Ni_2}\Delta H}. \quad (5)$$

Результати розрахунку питомої величини тепловиділення, що припадає на 1-й пік кривої ДСК, і значень товщини прошарку цієї фази, розраховані для фольг з близьким хімічним складом і різними періодами модуляції, представлені в таблиці.

Звертає на себе увагу той факт, що товщина прошарків фази Al_9Ni_2 зменшується при зменшенні товщини шарів алюмінію (рис. 6), причому ця залежність має суттєво нелінійний характер. Так, зменшення товщини шарів Al до 70...80 нм практично не впливає на товщину прошарків фази Al_9Ni_2 , яка становить близько 30...35 нм, тоді як при товщинах алюмінієвих шарів менше 70 нм спостерігається різке зниження товщини прошарків фази Al_9Ni_2 , яка при значеннях товщини алюмінієвих шарів близько 12 нм досягає величини порядку 2 нм. Очевидно, що при зменшенні товщини шарів алюмінію відстань між сусідніми прошарками фази Al_9Ni_2 також зменшуватиметься. Зважаючи на це, можна припустити, що при досягненні товщин алюмінієвих шарів деякої критичної величини (порядку 10...12 нм) пружні спотворення, що виникатимуть в алюмінієвій матриці внаслідок формування прошарків фази Al_9Ni_2 , будуть пригнічувати їх подальше зростання. У випадку еквіатомного складу БФ ці умови досягаються за періоду модуляції близько 20...25 нм.

Раніше в ряді досліджень було показано, що в БФ з періодом модуляції шарів менше 25 нм фаза Al_3Ni_2 не утворюється [7], а перетворення протікають за одноканальною одностадійною схемою (2).

Таким чином, можна припустити, що саме товщина шарів алюмінію може впливати на послідовність фазових перетворень в БФ при їх безперервному нагріванні. Якщо товщина алюмінієвого шару БФ більше деякої критичної величини, то фазове перетворення буде розвиватися за двоканальною багатостадійною схемою (1), якщо ж товщина алюмінієвого шару менше цієї величини — за одностадійною схемою (2).

Для вивчення послідовності структурних змін у фольгах такого типу були виготовлені БФ із співвідношенням компонент $2Al:3Ni$, в яких товщина шарів алюмінію становила близько 10 нм, що, відповідно до проведеної оцінки, є співрозмірною з критичним значенням. З рентгендифракційних досліджень видно (рис. 7), що при нагріванні БФ до температури 240 °C дифракційний пік (111) від алюмінію зникає. Однак при цьому дифракційні піки, властиві фазі Al_3Ni_2 , не з'являються. Більше того, навіть нагрівання до більш високої температури (300 °C) також не призводить до появи дифракційних ознак утворення ні фази Al_3Ni_2 , ні інших інтерметалідів, властивих даній системі. Лише нагрівання вище 300 °C супроводжується появою розширених дифракційних піків у положеннях, характерних для фази $AlNi$ (продукту реакції).

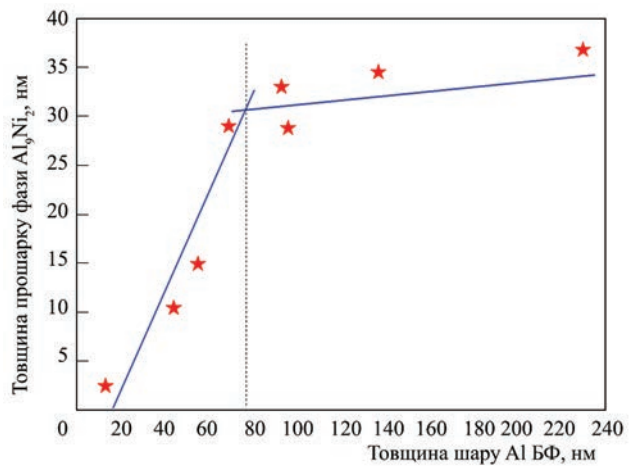


Рис. 6. Залежність товщини пластини Al_3Ni_2 фази, що утворюється в БФ при її нагріванні, від товщини шарів алюмінію

Таким чином, у рамках представленої вище моделі фазових перетворень в БФ, ініційованих нагріванням, у випадку БФ з товщиною алюмінієвого шару менше критичної, фазові перетворення протікають за одноканальною одностадійною схемою (1).

З порівняння результатів рентгеноструктурних досліджень, отриманих в процесі безперервного (повільного) нагрівання БФ з товщиною алюмінієвого шару менше критичної величини (дана робота), з результатами, отриманими in-situ при високошвидкісному нагріванні БФ з товщиною алюмінієвих шарів більше критичної величини (в процесі проходження фронту реакції СВС) в роботі [8], можна відзначити подібність змін диф-

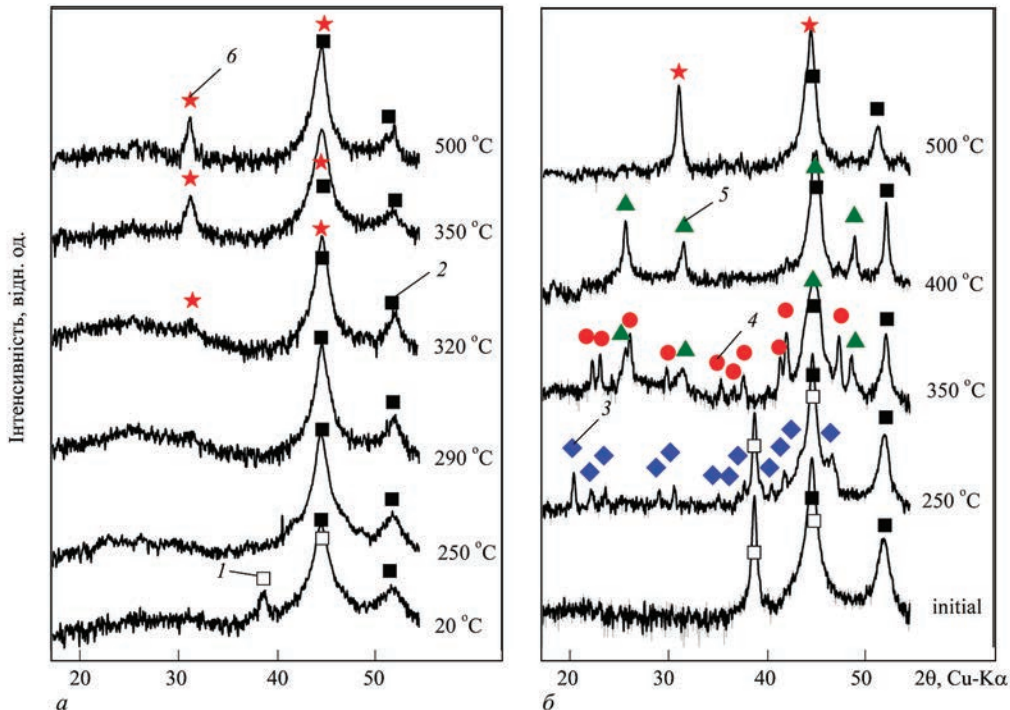


Рис. 7. Дифрактограми БФ із співвідношенням елементів $2Al:3Ni$ і періодом чергування шарів 25 нм (а) та 140 нм (б) у вихідному стані й після їхнього нагрівання до вказаних на рисунку температур: 1 — Al; 2 — Ni; 3 — Al_3Ni_2 ; 4 — Al_3Ni ; 5 — Al_3Ni_2 ; 6 — $AlNi$

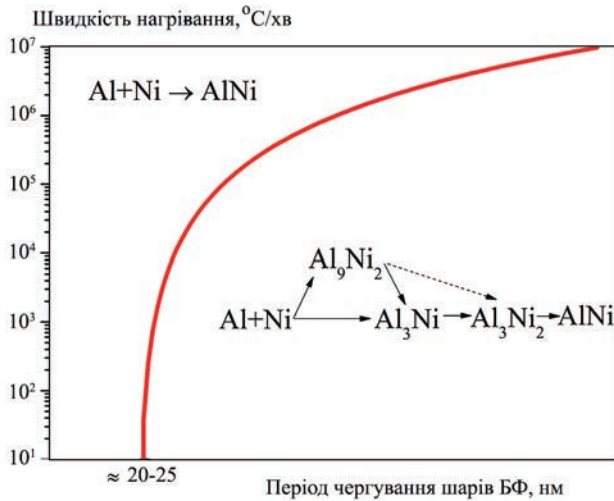


Рис. 8. Схема впливу періоду модуляції БФ Al/Ni еквіатомного складу на послідовність фазових перетворень в залежності від швидкості нагрівання

ракційних картин для обох випадків. Так, в БФ з товщиною алюмінієвого шару більше критичної ($\lambda = 100$ нм) через велику швидкість нагрівання під час реакції СВС (порядку 10^5 град/с) утворення фази Al_9Ni_2 не спостерігається, а відбувається утворення інтерметаліду AlNi за одноканальною одностадійною схемою. Причому в обох випадках зникнення дифракційних піків від алюмінію супроводжується появою широкого дифузного піку (гало), що може свідчити про утворення пересиченого твердого розчину нікелю в алюмінії, поява якого передуює утворенню інтерметалідної фази.

Таким чином, підсумовуючи отримані результати, закономірності протікання фазових перетворень в БФ Al/Ni можна представити у вигляді схеми, наведеної на рис. 8. Відповідно до неї, факторами, що впливають на зміну режиму протікання фазових перетворень з багатадійного на одностадійний у випадку БФ еквіатомного складу, є період чергування шарів (товщина алюмінієвого шару) і швидкість нагрівання. Для БФ з періодом чергування шарів компонент менше 25 нм, незалежно від швидкості нагрівання, фазове перетворення відбувається за одноканальною одностадійною схемою, тоді як при збільшенні періоду чергування шарів реалізація такої схеми можлива за умов високих швидкостей нагрівання (на рівні реакції СВС або вищі за них).

Останнє зумовлено тим, що алюміній на початкових стадіях трансформується в твердий розчин нікелю в алюмінії, який при подальшому підвищенні температури буде перетворюватися на інтерметалідну фазу, властиву даному хімічному складу БФ, минаючи утворення проміжних інтерметалідів.

Дійсно, з кінетичної діаграми утворення фази Al_9Ni_2 (рис. 3) видно, що при швидкостях нагрівання більше 10^4 град/с температура початку формування фази Al_9Ni_2 стає співрозмірною з температурою, при якій ця фаза втрачає свою стійкість, оскільки, як було показано в роботі [5], при нагріванні БФ Al/Ni еквіатомного складу вище 350 °C фаза Al_9Ni_2 розпадається. Ці модельні уявлення про вплив швидкості нагрівання на послідовність фазових перетворень в БФ узгоджуються з результатами in-situ рентгенівських досліджень фазових перетворень під час реакції СВС (швидкість нагрівання БФ порядку 10^5 °C/с), де було показано, що синтез інтерметаліду (продукту реакції) відбувається без утворення проміжних фаз [8].

Висновки

1. Для БФ Al/Ni, отриманих методом фізичного осадження (магнетронним розпиленням або електронно-променевим випаровуванням компонент), схема протікання фазових перетворень (двоканальна багатадійна або одноканальна одностадійна) визначається можливістю утворення на початкових стадіях нагрівання фольги метастабільної фази Al_9Ni_2 .

2. Залежність послідовності фазових перетворень від умов отримання БФ пов'язується з пересиченням фольги нерівноважними вакансіями, які прискорюють дифузію нікелю в шари алюмінію при відносно низьких температурах, що забезпечує утворення твердого розчину нікелю в алюмінії.

3. Показано, що перетворення твердого розчину нікелю в алюмінії в фазу Al_9Ni_2 можливе лише у випадку, коли товщина прошарків алюмінію більше деякої критичної величини (близько $10...12$ нм), а швидкість нагрівання менше 10^4 град/с.

4. Запропонована схема впливу періоду чергування шарів БФ і швидкості нагрівання, яка дозволяє визначити схему реалізації фазових перетворень, ініційованих нагріванням.

Список літератури/References

1. Ramos, A.S., Vieira, M.T., Simões, S. et al. (2010) Reaction-assisted diffusion bonding of advanced materials. *Defect and Diffusion Forum*, **297–301**, 972–977.
2. Duckham, A., Spey, S.J., Wang, J. et al. (2004) Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium. *J. of Applied Physics*, **96**, 2336–2342.
3. Zaporozhets, T.V., Gusak, A.M., Ustinov, A.I. (2010) SHS reactions in nanosized multilayers: Analytical model versus numerical one. *Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **19(4)**, 227–236.
4. Grapes, M.D., LaGrange, T., Woll, K. et al. (2014) In situ transmission electron microscopy investigation of the interfacial reaction between Ni and Al during rapid heating in a nanocalorimeter. *APL Materials*, **2**, 116102-1–116102-7.

5. Ustinov, A., Demchenkov, S. (2017) Influence of metastable Al_9Ni_2 phase on the sequence of phase transformations initiated by heating of Al/Ni multilayer foils produced by EBPVD method. *Intermetallics*, **84**, 82–91.
6. Sauvage, X., Dindab, G.P., Wildeb, G. (2007) Non-equilibrium intermixing and phase transformation in severely deformed Al/Ni multilayers. *Scripta Materialia*, **56**, 181–184.
7. Blobaum, K.J., Van Heerden, D., Gavens, A.J., Weihs, T.P. (2003) Al/Ni formation reactions: Characterization of the metastable Al_9Ni_2 phase and analysis of its formation. *Acta Materialia*, **51**, 3871–3884.
8. Trenkle, J.C., Koerner, L.J., Tate, M.W. et al. (2010) Time-resolved X-ray microdiffraction studies of phase transformations during rapidly propagating reactions in Al/Ni and Zr/Ni multilayer foils. *J. of Applied Physics*, **107**, 113511.
9. Ishchenko, A. Ya., Falchenko, Yu.V., Ustinov, A.I. et al. (2007) Diffusion welding of finely-dispersed $AMg5/27\%Al_2O_3$ composite with application of nanolayered Ni/Al foil. *The Paton Welding J.*, **5(7)**, 2–5.
10. Da Silva Bassani, M.H., Perepezko, J.H., Edelstein, A.S., Everett, R.K. (1997) Initial phase evolution during interdiffusion reactions. *Scripta Materialia*, **37(2)**, 227–232.
11. Pasichnyy, M.O., Schmitz, G., Gusak, A.M., Vovk, V. (2005) Application of the critical concentration gradient to the nucleation of the first product phase in Co/Al thin films. *Physical Review B*, **72(1)**, 014118-1–014118-7.
12. Zhou, X.W., Johnson, R.A., Wadley, H.N.G. (1997) Vacancy formation during vapor deposition. *Acta Materialia*, **45(11)**, 4441–4452.
13. Gusak, A.M., Zaporozhets, T.V., Lyashenko, Yu.O. et al. (2010) *Diffusion-controlled solid state reactions: Alloys, Thin-films and Nanosystems*, Wiley-VCH, Berlin.
14. Petrantoni, M., Hémercyck, A., Ducéré, J. et al. (2010) Asymmetric diffusion as a key mechanism in Ni/Al energetic multilayer processing: A first principles study. *J. of Vacuum Sci. and Technology*, **28(6)**, 15–17.
15. Yücelen, E. (2011) *Characterization of Low-dimensional structures by Advanced Transmission Electron Microscopy*. PhD thesis, Delft University of Technology.

INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE OF MULTILAYER Al/Ni FOILS ON PHASE TRANSFORMATIONS INITIATED BY HEATING

A.I. Ustinov, S.O. Demchenkov

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevykh Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

At heating of multilayer Al/Ni foil the component interdiffusion is accompanied by phase transformations, which can be occur by a two-channel multistage or single-channel single-stage schemes. It is shown that the type of the scheme by which the phase transformations develop in the studied multilayer foils, is related to the process of formation of a metastable Al_9Ni_2 -phase on the layer interfaces. The work is a study of the influence of multilayer foil microstructure on formation of a metastable Al_9Ni_2 -phase. It is found that the thickness of Al_9Ni_2 -phase layers is determined by the thickness of aluminium layers in the initial multilayer foil. At the thickness of Al layers of 70...80 nm and greater, the thickness of Al_9Ni_2 -phase layers practically does not change, and is equal to approximately 30...35 nm; at reduction of Al layer thickness, the thickness of Al_9Ni_2 -phase layers decreases abruptly, and at Al thickness less than 10...12 nm, the layers of metastable Al_9Ni_2 -phase do not form. The process of formation of metastable Al_9Ni_2 -phase layers is characterized by a high rate and incubation time. Proceeding from the obtained results, a structural-kinetic diagram was proposed, which allows determination of the conditions for prevention of the multistage process of achievement of the foil equilibrium state during its heating. Ref. 15, Table 1, Fig. 8.

Key words: multilayer foils; electron beam deposition; phase transformations; intermetallics; SHS reaction

Надійшла до редакції 24.11.2021

XXI МІЖНАРОДНИЙ ПРОМИСЛОВИЙ ФОРУМ – 2022

МІЖНАРОДНІ СПЕЦІАЛІЗОВАНІ ВИСТАВКИ

15 - 18
листопада

МЕТАЛОБРОБКА

УКРВАРИВАННЯ

ГІДРАВЛІКА ПНЕВМАТИКА

ПІДПРИЄМСТВА

УКРВТОРТЕХ

УКРЛИТВО

АВТОМАТИЗАЦІЯ І РОБОТОТЕХНІКА

ЗРАЗКИ, СТАНДАРТИ ЕТАЛОНИ, ПРИЛАДИ

ПІДЪОМНО-ТРАНСПОРТНЕ СКЛАДСЬКЕ ОБЛАДНАННЯ

БЕЗПЕКА ВИРОБНИЦТВА



Генеральний інформаційний партнер:
ОБСЛУГОВУВАННЯ ПРОСТРАНСТВА

Ексклюзивний медіа партнер:
ЖУРНАЛ ГОЛОВНОГО ІНЖЕНЕРА

МІЖНАРОДНИЙ ВИСТАВКОВИЙ ЦЕНТР
м. Київ, Броварський пр-т, 15
станція метро «Лівобережна»

☎ +38 (044) 201-11-65, (56)
✉ plast@iec-expo.com.ua
🌐 www.iec-expo.com.ua



ISSN 2415-8445 СУЧАСНА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ, № 1, 2022

23