

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛІЗНАВСТВА  
ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукопису  
УДК (541.124+541.127):541.012.2'3'4

ДИБЮВ Василь Іванович

КІНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Ріст шарів хімічних сполук

в

подвійних гетерогенних системах

03.00.04-фізична хімія

01.04.07-фізика твердого тіла

Автореферат дисертації,  
представленої на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Київ - 1994



АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукопису

УДК (541.124·541.127):541.012.2·3·4

*В. Дибков*

ДИБКОВ Василь Іванович

КІНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Ріст шарів хімічних сполук  
в  
подвійних гетерогенних системах

02.00.04—фізична хімія

01.04.07—фізика твердого тіла

Автореферат дисертації,  
представленої на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Київ - 1994



00778791 (\$)

Дисертацією є монографія:  
 химических реакций. Рост слоев  
 гетерогенных системах". - Київ:

Роботу виконано у відділі фізичної хімії неорганічних  
 матеріалів Інституту проблем матеріалознавства АН України

Офіційні опоненти: ДАНИЛЕНКО Володимир Михайлович, доктор  
 фізико-математичних наук  
 ЛАРЧКОВ Леонід Никандрович, доктор  
 фізико-математичних наук, професор  
 КАЗІМІРОВ Володимир Петрович, доктор  
 хімічних наук, професор

Провідна організація: Інститут загальної та неорганічної хімії  
 АН України, м. Київ

Прилюдний захист має відбутися "27" 09 1994 року  
 о 14 годині на засіданні спеціалізованої ради Д 016.23.03  
 в Інституті проблем матеріалознавства АН України (252180, Київ,  
 вул. Крижанівського, 3)

З дисертацією (монографією) можна ознайомитися в бібліотеці  
 ІПМ АН України та інших науково-технічних бібліотеках

Автореферат розіслано "23" 09 1994 року

Вчений секретар  
 спеціалізованої ради

І. В. УВАРОВА,  
 доктор технічних наук,  
 професор

ЛНБ ім. В. Стефаника  
 АН України

### 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Поліпшення існуючих матеріалів, а також розробка нових часто базується на використанні хімічної реакції, в якій тверде тіло реагує з іншим твердим тілом, рідиною або газом, утворюючи твердий продукт. Тому питання твердофазного росту шарів хімічних сполук цікавлять не лише хіміків (дослідників та технологів). Тією чи іншою мірою з ними дов диться стикатися метало- та матеріалознавцям, металургам, спеціалістам в галузі корозії та захисту від неї, зварювання, паяння, напівпровідникового приладобудування та мікроелектроніки.

Уявлення дослідників різного профілю про механізм формування шарів відрізняються, часто досить значно. Між тим, основні закономірності утворення хімічних сполук одні й ті ж, незалежно від того, чи це ростуть шари оксидів при окисленні твердих фаз, чи шари інтерметалідів при зварюванні різновидних металів, чи шари силіцидів або германідів в процесі виготовлення великих інтегральних схем.

Теоретичні підходи різних авторів до розгляду питань твердофазної гетерогенної кінетики можна поділити на дві групи. Для першої групи характерним є врахування як стадії дифузійного переносу реагуючих частинок (атомів, іонів чи інших) кожного з компонентів крізь товщу шару, що росте, до місця протікання реакції (межі розділу фаз), так і стадії наступних хімічних перетворень за участю цих частинок та поверхневих атомів іншого компонента або молекул іншої сполуки багатофазної подвійної системи. Це фізико-хімічний підхід, найбільш послідовно викладений в роботах В.І.Архарова.

На жаль, фізико-хімічні уявлення щодо реакційної дифузії в гетерогенних системах незаслужено ігнорувались більшістю дослідників протягом значного проміжку часу, коли домівав "дифузійний" підхід (друга група робіт), який є по суті розвитком ідей, вперше висловлених К.Вагнером. Теорія К.Вагнера в свій час допомогла хімікам зробити перші кроки до розуміння закономірностей кінетики твердофазних хімічних реакцій, яка не має майже ніяких спільних рис з кінетикою гомогенних хімічних реакцій, що протікають з речовинами чи газових сумішах. Зокрема, з "дифузійних" уявлень К.Вагнером був виведений параболічний закон росту шару хімічної сполуки, встановлений Г.Тамманом при дослідженні взаємодії металів з галогенами. Проте в рамках "дифузійного" підходу неможливо пояснити інші

відомі експериментальні факти. Найважливішими з них є такі.

1. З "дифузійної" точки зору нема ніяких обмежень стосовно кількості шарів хімічних сполук багатофазної подвійної системи, які можуть рости в реакційній парі А-В. Звичайно вважають, що всі шари утворюються і ростуть одночасно. Насправді це не так. На практиці в ізотермічних умовах їх число не перевищує трьох, здебільшого ж росте один чи два при загальній кількості сполук в системі до 8-10.

2. Ріст шарів часто непараболічний, особливо якщо одночасно присутні дві сполуки чи більше. Початкова стадія росту в більшості випадків лінійна.

3. З "дифузійного" розгляду випливає, що шар, який уже є в реакційній парі, не може потім щезнути в процесі її подальшого ізотермічного віддалення, оскільки швидкість росту шару обернено пропорційна його товщині. Однак, наприклад, Ф. ван Лоо встановив, що в зразку  $Ti-Ti_3Al-TiAl-TiAl_2-TiAl_3-Al$  після 15-годинної витримки при  $625^{\circ}C$  залишається лише шар  $TiAl_3$  (F.J.J. van Loo, Diffusion in the titanium-aluminium system / Dissert.- Eindhoven Univ., 1971).

Ігнорування стадії хімічних перетворень - головна причина суперечностей між "дифузійною" теорією та експериментальними даними. Слід підкреслити, що рівняння, на основі якого можна досить легко врахувати відносний вплив фізичних та хімічних явищ на кінетику росту шару хімічної сполуки, було запропоновано Ю.Р.Евансом ще в 1924 році.

Мета роботи полягала в розробці узагальненої фізико-хімічної теорії гетерогенної кінетики в подвійних системах, яка дозволяла б з єдиної точки зору дати правильне тлумачення існуючих експериментальних даних.

Наукова новизна полягає в тому, що вперше запропоновано загальні кінетичні рівняння, які описують ріст одного, двох та багатьох шарів хімічних сполук в реакційній парі А-В з врахуванням швидкості дифузії через об'єм фаз та хімічних перетворень на їх межах. Взято до уваги вплив складу вихідної реакційної пари, а також швидкості розчинення в системі тверде тіло - рідина та випаровування в системі тверде тіло - газ, на кінетику утворення шару хімічної сполуки.

На захист виносяться: (а) спосіб виведення кінетичних рівнянь, (б) одержані кінетичні залежності та (в) наслідки, що випливають з них. Ці результати занадто чисельні для того, щоб перелічити їх в одному абзаці. Найважливіші з них будуть відмічені при викладі суті

роботи та у висновках, в порівнянні з досягненнями інших дослідників, яких (досягнень і тим паче дослідників), природа, не може не бути в даній області знань, як і в будь-якій іншій.

Практичне значення цього дослідження полягає в тому, що технологію показано реальні можливості теорії щодо передбачення перебігу твердофазних хімічних реакцій, що можна розраховувати при виборі режиму проведення конкретного технологічного процесу і що для цього треба знати, а де слід покладатися лише на власну інтуїцію та експеримент. Крім того, теорія вказує на можливість кінетичної нестабільності сполук, які є складовою частиною певного матеріалу чи виробу, що може спричинити небажані наслідки при експлуатації. Значчи про можливість і природу цього явища, легко йому запобігти. Більш конкретні приклади того, як і де можна застосувати на практиці одержані теоретичні результати, будуть наведені при їх викладі.

Апробація роботи. Її результатом було викладено в доповідях на V науковому семінарі "Методи одержання, властивості та застосування силіцидів та матеріалів на їх основі" (Чернівці, 1989), II та IV всесоюзній школі-семінарі "Діаграми стану в матеріалознавстві" (Кадивелі, 1982; Одеса, 1990), московській міжнародній конференції по композитах (MISC-90, Москва, 1990), XI конференції з кінетики та механізму хімічних реакцій в твердому тілі (Мінськ, 1982), V міжнародному симпозиумі по явищах розчинності (ISSP-92, Москва, 1992), міжнародній конференції "Reactive phase formation at interfaces and diffusion processes" (Оссуа, Франція, 1993).

Роботи автора, в яких викладено основний зміст дослідження, цитуються відомими в даній області дослідниками, в тому числі і в провідних міжнародних виданнях "Progress in Solid State Chemistry", "Solid State Phenomena", "Scripta Metallurgica et Materialia", "Thin Solid Films", "Applied Surface Science" та інших.

Авторський внесок. Вся робота, починаючи від зародження її ідеї і закінчуючи машинописом, виконана автором особисто.

Публікації. У повному і систематичному вигляді результати дослідження викладено в монографії: В.И.Дыбков, "Кинетика твердофазных химических реакций. Рост слоев химических соединений в двойных гетерогенных системах" (Київ: Наукова Думка, 1992). Крім того, його основний зміст відбито в 23 друкованих працях, написаних без спів-авторів. З них 8 опубліковано в міжнародних журналах "Journal of Physics and Chemistry of Solids", "Journal of Materials Science",

"Journal of Materials Science Letters" та інших.

Обсяг та структура роботи. Монографія включає вступне слово автора, передмову, 5 розділів, 3 додатки, 128 сторінок тексту, 37 рисунків, 1 таблицю, список цитованих робіт - 150 назв.

## 2. КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### 2.1. ТВЕРДОФАЗНИЙ РІСТ ШАРУ ХІМІЧНОЇ СПОЛУКИ

Розглянемо випадок, коли на межі розділу А-В росте шар однієї хімічної сполуки  $A_pB_q$ , де  $p$  та  $q$  - додатні числа (рис.1). Вважатимемо, що область гомогенності сполуки дуже вузька або її нема зовсім.

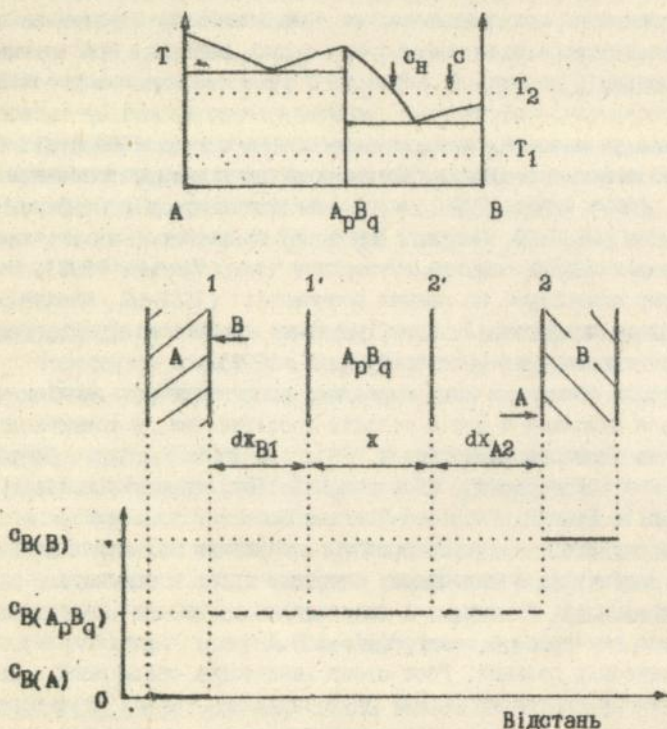
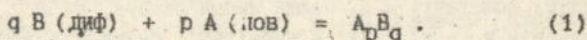


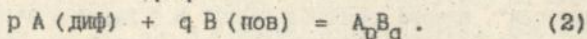
Рис.1. Схема, що ілюструє ріст шару хімічної сполуки  $A_pB_q$  на межі розділу А-В.

### 2.1.1. Реакційна (хімічна) дифузія

Твердофазний ріст шару  $A_p B_q$  між двома взаємно нерозчинними простими речовинами А та В при температурі  $T_1$  зумовлений протіканням двох паралельних реакцій, кожна з яких включає два послідовних кроки (чи дві стадії). По-перше, атоми В дифундують крізь товщу шару  $A_p B_q$  і потім реагують на межі розділу  $A-A_p B_q$  (межа 1) з поверхневими атомами А відповідно до рівняння



По-друге, атоми А дифундують крізь шар в протилежному напрямку і реагують на межі розділу  $A_p B_q-B$  (межа 2) з поверхневими атомами В:



З кінетичної точки зору реакції (1) та (2) в загальному випадку різні, хоча реагуючі речовини в них одні і ті ж самі. Це зумовлено тим, що реагенти А та В вступають в ці реакції в різному стані - у вигляді дифундуючих або поверхневих атомів. Випадок рівності швидкостей реакцій (1) та (2) є винятком, а не правилом.

Обидві реакції включають два послідовних кроки, що чергуються один з одним: 1) дифузія атомів крізь об'єм шару, 2) хімічні перетворення за участю цих атомів, які протікають на межах розділу фаз А,  $A_p B_q$  та В. Процес, що включає ці два кроки, звичайно називають реакційною або хімічною дифузією.

### 2.1.2. Ріст шару $A_p B_q$ за рахунок дифузії лише компонента В

Припустимо, що реакція (1) є єдиною в системі А-В, тобто швидкість дифузії компонента А в кристалічній ґратці сполуки  $A_p B_q$  дуже мала в порівнянні з швидкістю дифузії компонента В. Кінетичне рівняння, яке описує ріст шару  $A_p B_q$  за реакцією (1), запишемо, використовуючи такі припущення (постулати):

1. Час  $dt$ , необхідний для приросту товщини шару  $A_p B_q$  на  $dx_{B1}$ , є сумою часу дифузії атомів В  $dt_{\text{диф}}$  та часу хімічних перетворень за їх участю  $dt_{\text{хім}}$ :

$$dt = dt_{\text{диф}} + dt_{\text{хім}} \quad (3)$$

2. Час дифузії атомів  $dt_{\text{диф}}$  прямо пропорційний як приросту шару  $dx_{B1}$ , так і його наявній товщині  $x$ :

$$dt_{\text{диф}} = \frac{x}{K_{1B1}} dx_{B1} \quad (4)$$

3. Час хімічних перетворень  $dt_{\text{хім}}$  прямо пропорціональний приросту шару  $dx_{\text{В1}}$  і зовсім не залежить від його загальної товщини:

$$dt_{\text{хім}} = \frac{1}{k_{\text{ОВ1}}} dx_{\text{В1}} \quad (5)$$

Індекс В1 при  $dx$  означає, що приріст шару відбувається за рахунок дифузії атомів В і має місце на межі розділу 1 (див.рис.1). В і.дексах ОВ1 при хімічній константі  $k_{\text{ОВ1}}$  та 1В1 при дифузійній (фізичній) константі  $k_{1\text{В1}}$  перша цифра вказує, як  $dt_{\text{хім}}$  та  $dt_{\text{диф}}$  залежать від  $x$  ( $\sim x^0$  і  $x^1$  відповідно), буква В і остання цифра 1 мають попереднє значення.

Припущення 1-3 є логічним наслідком аналізу рівняння "складної параболи", вперше запропонованого Ю.Р.Евансом в 1924 році (див. Еванс Ю.Р., "Коррозия и окисление металлов" / Пер.с англ.- М: Машгиз, 1962). Слід відзначити, що близькі погляди висловив Б.Я.Пінес, який при запису кінетичних рівнянь сумував час "зовнішньої" та "внутрішньої" дифузії (Пінес Б.Я., "Очерки по металлофизике"- Харьков: Изд-во Харьк.ун-та, 1961). Мабуть, фізик Б.Я.Пінес не знав про хімічні роботи Ю.Р.Еванса і тому не посилався на них, самостійно перевідкривши давно відоме кінетичне рівняння. Цікаво, що Я.О.Гегузин, працюючи разом з Б.Я.Пінесом і, безумовно, зв'язчи про його підхід до питань твердофазної кінетики, не зміг оцінити плідності поглядів Б.Я.Пінеса і тому не просунувся в цьому напрямку далі аналізу (причому неповного) однофазного росту (Гегузин Я.Е., "Диффузионная зона".- М: Наука, 1979).

Підставивши вирази для  $dt_{\text{диф}}$  та  $dt_{\text{хім}}$  (рівняння (4) та (5) в рівняння (3), одержимо шукає кінетичне рівняння (у диференціальному вигляді), яке описує швидкість росту шару сполуки  $A_pB_q$  за реакцією (1):

$$dt = \left( \frac{x}{k_{1\text{В1}}} + \frac{1}{k_{\text{ОВ1}}} \right) dx_{\text{В1}} \quad (6)$$

або

$$\frac{dx_{\text{В1}}}{dt} = \frac{k_{\text{ОВ1}}}{1 + \frac{k_{\text{ОВ1}} x}{k_{1\text{В1}}}} \quad (7)$$

Інтегрування за початкової умови  $x = 0$  при  $t = 0$  дає вираз, що зв'язує час росту шару з його загальною товщиною:

$$t = \frac{x^2}{2k_{1\text{В1}}} + \frac{x}{k_{\text{ОВ1}}} \quad (8)$$

Це і є рівняння Еванса. З них випливає, що спочатку (при  $k_{OB1} \ll k_{1B1}/x$ ) ріст шару  $A_{pBq}$  лінійний

$$x = k_{OB1} t, \quad (9)$$

а потім вплином часу стає параболічним (при  $k_{OB1} \gg k_{1B1}/x$ )

$$x^2 = 2 k_{1B1} t. \quad (10)$$

Тому хімічну константу  $k_{OB1}$  можна знайти експериментально за величиною нахилу початкової прямолінійної частини залежності товщина шару - час, нанесеної в координатах  $x - t$ . Фізична (дифузійна) константа  $k_{1B1}$  може бути знайдена з нахилу прямолінійної частини тієї ж залежності, але нанесеної вже в координатах  $x^2 - t$ .

Варто відзначити, що в даному випадку сумується не лише "диференціальний" час  $dt$ , але й "інтегральний". Дійсно, оскільки розмірності обох частин рівняння (8) мають бути однаковими, то зрозуміло, що перший доданок його правої частини виражає сумарний час дифузії атомів В від межі 2 до межі 1 при рості шару сполуки  $A_{pBq}$  від 0 до  $x$

$$t_{\text{диф}} = \frac{x^2}{2k_{1B1}} \quad (11)$$

а другий - сумарний час хімічних перетворень на межі 1 за участю цих атомів

$$t_{\text{хім}} = \frac{x}{k_{OB1}} \quad (12)$$

Це - наслідок того, що стадії дифузії та хімічних перетворень є послідовними.

### 2.1.3. Критичне значення товщини шару $A_{pBq}$ по компоненту В

Поки товщина шару  $A_{pBq}$  мала, дифузійний шлях атомів В від межі 2 до межі 1 дуже короткий. Тому швидкість реакції (1) обмежується лише реакційною здатністю поверхні речовини А по відношенню до цих атомів. Реакційна (чи зв'язуюча) здатність поверхні речовини А дорівнює тій максимальній кількості дифундуючих атомів В, яка може бути зв'язана поверхневими атомами А в сполуку  $A_{pBq}$  за одиницю часу. Оскільки в напрямку дифузії атомів В речовина А макроскопічно однорідна, то реакційна здатність її поверхні залишається сталою, незважаючи на зміщення межі розділу А- $A_{pBq}$  внаслідок про-

тікання реакції (1).

В той же час "проникність" шару  $A_p B_q$  для атомів В неперервно зменшується зі збільшенням його товщини. Очевидно, що існує єдине критичне значення товщини шару

$$x_{1/2}^{(B)} = \frac{k_{1B1}}{k_{OB1}}, \quad (13)$$

при якому потік атомів В крізь його товщу дорівнює реакційній здатності поверхні речовини А. Рівняння (13) впливає з рівняння (6), якщо в останньому покласти  $dt_{\text{диф}} = dt_{\text{хім}}$ .

Рівність  $dt_{\text{диф}} = dt_{\text{хім}}$  означає, що половина "диференціального" часу  $dt$  витрачається на транспорт атомів В до місця реакції, а інша половина - на хімічні гуртвorenня за участю цих атомів. Це позначено індексом 1/2 при  $x$ .

При  $x < x_{1/2}^{(B)}$  реакційна здатність поверхні А менша, ніж "проникність" шару  $A_p B_q$  для атомів В. Тому існує деякий "надлишок" цих атомів, який може бути використаний при рості шарів інших сполук, збагачених компонентом А в порівнянні з сполукою  $A_p B_q$ .

Навпаки, при  $x > x_{1/2}^{(B)}$  існує нестача атомів В, оскільки реакційна здатність поверхні А більша, ніж "проникність" шару  $A_p B_q$  для цих атомів. Тому кожен атом В, який досяг межі 1, зв'язується на ній в сполуку  $A_p B_q$ . В цьому випадку нема жодного "зайвого" атома В для росту інших сполук, збагачених компонентом А. Таким чином, жоден з шарів, розташованих між А та  $A_p B_q$ , не зможе рости за рахунок дифузії компонента В. Цей майже очевидний результат дуже корисний для розуміння механізму одно-зсного утворення шарів багатьох сполук. Мабуть, саме його очевидність і стала причиною того, що сила-силенна дослідників пройшла повз нього, не помітивши.

Слід відзначити, що у випадку росту шару лише однієї сполуки  $A_p B_q$  існує тільки можливість надлишку атомів В (при  $x < x_{1/2}^{(B)}$ ), а не сам їх надлишок у вигляді скупчення цих атомів на межі 1 (для цього в твердому тілі просто нема місця). Тому слово надлишок взято в лапки, на відміну від слова нестача. Відносна нестача атомів В при  $x > x_{1/2}^{(B)}$  є реальністю навіть для росту шару  $A_p B_q$ .

Товщина шару  $A_p B_q$   $x_{1/2}^{(B)}$  називається критичною тому, що становище інших шарів стає дійсно критичним при  $x > x_{1/2}^{(B)}$ , оскільки всі вони позбавляються джерела атомів В (яким є речовина В), і їх ріст за рахунок дифузії цих атомів припиняється.

2.1.4. Ріст шару  $A_p B_q$  за рахунок дифузії обох компонентів

В загальному випадку реакції (1) та (2) протікають одночасно. Отже, за той же час  $dt$  товщина шару  $A_p B_q$  збільшиться ще й на  $dx_{A2}$  на межі 2 за рахунок дифузії атомів А. Використовуючи припущення про сумування часу дифузії та часу хімічних перетворень (див. розділ 2.1.2), одержимо

$$dt = \left( \frac{x}{k_{1A2}} + \frac{1}{k_{0A2}} \right) dx_{A2}, \quad (14)$$

де  $k_{0A2}$  - хімічна, а  $k_{1A2}$  - фізична (дифузійна) константа.

Реакції (1) та (2) вважаються не залежними одна від іншої, тому що 1) вони розділені в просторі і крім того 2) потоки компонентів А та В крізь об'єм шару  $A_p B_q$  не залежать один від одного. Останнє зумовлено тим, що в упорядкованій ґратці хімічної сполуки кожен компонент може дифундувати по своїй власній підґратці, не заважаючи дифузії іншого компонента. Фактично тут використовується принцип незалежності елементарних актів хімічних реакцій. Тому загальна швидкість росту шару  $A_p B_q$  є сумою його приростів на межях 1 і 2.

Виразивши в явному вигляді  $dx_{A2}/dt$  з рівняння (14) і склавши його з  $dx_{B1}/dt$  (рівняння (7)), одержимо кінетичне рівняння, яке описує швидкість росту шару сполуки  $A_p B_q$  на межі розділу А-В,-

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{0B1}}{1 + \frac{k_{0B1} x}{k_{1B1}}} + \frac{k_{0A2}}{1 + \frac{k_{0A2} x}{k_{1A2}}}. \quad (15)$$

Розв'язок цього рівняння має вигляд

$$R_1 x^2 + R_2 x - R_3 \ln(1 + R_4 x) = c, \quad (16)$$

де

$$R_1 = \frac{1}{2(k_{1B1} + k_{1A2})}, \quad R_2 = \frac{k_{1B1}^2 k_{0A2} + k_{0B1} k_{1A2}^2}{k_{0B1} k_{0A2} (k_{1B1} + k_{1A2})^2},$$

$$R_3 = \frac{k_{1B1} k_{1A2} [k_{0B1} k_{1A2} - k_{1B1} k_{0A2}]^2}{k_{0B1}^2 k_{0A2}^2 (k_{1B1} + k_{1A2})^3},$$

$$R_4 = \frac{k_{0B1} k_{0A2} (k_{1B1} + k_{1A2})}{k_{1B1} k_{1A2} (k_{0B1} + k_{0A2})}.$$

Рівняння (16) значно складніш, ніж рівняння (8), бо в загальному випадку шар  $A_p B_q$  росте за рахунок двох паралельних

реакцій (1) та (2), кожна з яких включає два послідовних кроки (дифузю атомів та хімічні перетворення). Однак і в цьому випадку початковий ріст шару, коли  $k_{OB1} \ll k_{1B1}/x$  і  $k_{OA2} \ll k_{1A2}/x$ , є лінійним:

$$\frac{dx}{dt} = k_{OB1} + k_{OA2} \quad (17)$$

$$x = (k_{OB1} + k_{OA2}) t \quad (18)$$

а потім при достатньо великих значеннях  $x$ , коли виконуються умови  $k_{OB1} \gg k_{OB1}/x$  і  $k_{OA2} \gg k_{OA2}/x$ , стає параболічним:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{1B1} + k_{1A2}}{x} \quad (19)$$

$$x^2 = 2(k_{1B1} + k_{1A2}) t \quad (20)$$

Зрозуміло, що з дослідних даних товщина шару - час росту, нанесених в координатах  $x-t$  та  $x^2-t$ , можна визначити лише суму констант  $k_{OB1} + k_{OA2}$  та  $k_{1B1} + k_{1A2}$ . Щоб знайти кожна з них окремо, треба виміряти не лише загальну товщину шару  $x$  в момент часу  $t$ , але й його приріст на кожній межі розділу фаз,  $\Delta x_{B1}$  та  $\Delta x_{A2}$ , протягом відносно невеликого проміжку часу  $\Delta t$ , а потім вже розрахувати величини констант за рівняннями (17) та (19).

Виявилось, що тільки в кількох роботах всі три величини ( $x$ ,  $\Delta x_{B1}$  та  $\Delta x_{A2}$ ), були визначені одночасно, та й то в області лінійного росту не досить точно. Наведемо два приклади.

Згідно К.Н.Ту та Р.Д.Томпсону ріст шару  $Cu_6Sn_5$  при  $20^\circ C$  лінійний (Tu K.N., Tompson R.D., Kinetics of interfacial reaction in bimetallic Cu-Sn thin films // Acta Metall. - 1982. - 30, N5. - P.947-952). Використовуючи їх дані, було оцінено величини хімічних констант:  $k_{OSn1} = (0,4-1,0) \cdot 10^{-14}$  м/с,  $k_{OCu2} = (3-3,6) \cdot 10^{-14}$  м/с (Cu - це речовина А, а Sn - В, див.рис.1). Відзначимо, що приклад з інтерметалідом взято не випадково. Чомусь лінійний ріст інтерметалідів вважається "відхиленням" від параболічного, який нібито є "нормальним". Принаймні К.П.Гуров, Б.О.Карташкін та Ю.Е.Угасте в своїй монографії, присвяченій аналізу процесу росту саме інтерметалідів, про стадію лінійного росту навіть не згадують (Гуров К.П., Карташкін Б.А., Угасте Ю.Э., "Взаимная диффузия в многофазных металлческих системах". - М.: Наука, 1981). Між тим, для тих, хто вивчає, скажімо, кінетику окислення металів, існування області лінійного росту є безсумнівним (див. Францінни Н.Н., Золотвич Ф.Ф., Лав-

ренк В.А. "Высокотемпературное окисление металлов и сплавов". - Киев: Гостехиздат УССР, 1963; Кофстад П., "Высокотемпературное окисление металлов" Пер.с англ.- М.: Мир, 1969).

Величини фізичних (дифузійних) констант було оцінено за дослідними даними Б.Я.Пінеса та Е.Ф.Чайковського, які вивчали твердофазний ріст сполуки AlSb при 620°C (Пінес Б.Я., Чайковский Э.Ф., Рентгенографическое исследование кинетики реактивной диффузии в системе Al-Sb // Физика твердого тела.- 1959.- 1, №6.- С.946-951). Одержано такі значення констант (м<sup>2</sup>/с):

t.10 <sup>-2</sup> , с	k <sub>1Sb1</sub> .10 <sup>14</sup>	k <sub>1Al2</sub> .10 <sup>14</sup>	(k <sub>1Sb1</sub> + k <sub>1Al2</sub> ).10 <sup>14</sup>	k <sub>1</sub> .10 <sup>14</sup>
36	4,8	1,0	5,8	5,8
72	4,9	1,0	5,9	6,0
108	6,4	0,9	7,3	6,3
144	4,4	1,7	6,1	6,3

Середні значення (рівень надійності 0,95):

$$k_{1Sb1} = (5,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}; \quad k_{1Al2} = (1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$k_{1Sb1} + k_{1Al2} = (6,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$k_1 = (6,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Видно, що сума фізичних констант, знайдених за величинами приросту шару AlSb на межах розділу Al-AlSb (межа 1, див.р.с.1) та AlSb-Sb (межа 2), добре узгоджується з величиною фізичної константи k<sub>1</sub>, знайденою з залежності загальна товщина шару - час росту. Це і є показником справедливості запропонованого підходу до розгляду кінетики утворення шару хімічної сполуки.

### 2.1.5. Режим росту шару

Цілком очевидно, що існує ще одне критичне значення товщини шару A<sub>p,q</sub><sup>B</sup>, x<sub>1/2</sub><sup>(A)</sup> = k<sub>1A2</sub>/k<sub>0A</sub>?, при якому всі атоми А, що проходять крізь його товщу, зв'язуються поверхневими атомами В в сполуку A<sub>p,q</sub><sup>B</sup> на межі 2. При x < x<sub>1/2</sub><sup>(A)</sup> існує "надлишок" атомів А, а при x > x<sub>1/2</sub><sup>(A)</sup> - їх нестача в порівнянні з реакційною здатністю поверхні В до цих атомів. В останньому випадку нема жодного "зайвого" атома А для росту шарів інших сполук, збагачених компонентом В, порівнюючи з A<sub>p,q</sub><sup>A</sup>.

Існування критичних значень товщини шару, x<sub>1/2</sub><sup>(B)</sup> та x<sub>1/2</sub><sup>(A)</sup>, дозволяє дати чітке теоретичне визначення кінетичного та дифузійного режиму росту шару сполуки A<sub>p,q</sub><sup>B</sup>. А саме, режим росту шару є к і н е -

тичним по компоненту В (або відносно компонента В) при

$$x < x_{1/2}^{(B)} \quad (dt_{\text{хім}}^{(B)} > dt_{\text{диф}}^{(B)}, \text{ див. рівняння (3)-(6) )}$$

і дифузійним по компоненту В при

$$x > x_{1/2}^{(A)} \quad (dt_{\text{хім}}^{(B)} < dt_{\text{диф}}^{(B)}).$$

Режим росту шару є кінетичним по компоненту А при

$$x < x_{1/2}^{(A)} \quad (dt_{\text{хім}}^{(A)} > dt_{\text{диф}}^{(A)})$$

і дифузійним по компоненту А при

$$x > x_{1/2}^{(A)} \quad (dt_{\text{хім}}^{(A)} < dt_{\text{диф}}^{(A)}).$$

Відзначимо, що величини  $x_{1/2}^{(B)}$  та  $x_{1/2}^{(A)}$  можуть значно відрізнятись. Тому тривалий час шар  $A_{p,q}$  буде рости в кінетичному режимі по одному компоненту і в дифузійному по іншому.

Поняття критичних значень товщини шару та режиму росту в даному визначенні є ключовими для розуміння механізму одночасного утворення шарів кількох сполук багатозафазної подвійної системи.

На практиці часто кінетичний режим ототожнюють з лінійною стадією росту шару  $A_{p,q}$ , а дифузійний - з параболічною, тобто на першій стадії повинні виконуватись умови

$$x < x_{1/2}^{(B)}, \quad x < x_{1/2}^{(B)},$$

а на другій -

$$x > x_{1/2}^{(A)}, \quad x > x_{1/2}^{(A)}.$$

Очевидно, що при цьому почаття режиму росту шару втрачає свою чіткість, оскільки замість точки зміни режиму  $x_{1/2}^{(B)}$  або  $x_{1/2}^{(A)}$  одержують цілу область переходу від одного режиму до іншого, причому невизначеної протяжності, бо поняття "набагато більше" та "набагато менше" дуже відносні.

З рівнянь (4)-(6) випливає, що частина часу, яка витрачається на власне хімічні перетворення, тобто на перехід атомів через межу розділу 1 чи 2, переховодів їх електронних орбіталей та перебудову кристалічної ґратки вихідної речовини А або В в кристалічну ґратку сполуки, що росте, поступово зменшується зі збільшенням товщини шару, і нарешті стає дуже малою, порівнюючи з тією частиною часу, яка потрібна на дифузійний транспорт атомів. На цій стадії взаємодії швидкості реакцій (1) та (2) обмежувались практично лише швидкостями дифузії атомів А та В. Це і слугує "нацишим базисом" для ігнорування кроку хімічних перетворень як такого. Таке с'гноування у випадку

росту шару однієї сполуки призводить до втрати лінійної стадії росту, а у випадку росту шарів двох чи більше сполук спричиняє грубі якісні помилки.

Підкреслимо, що механізм переносу (дифузії) реагуючих атомів крізь шар  $A_p B_q$  не впливає на вигляд кінетичних залежностей, але є суттєвим для визначення величин фізичних (дифузійних) констант. Детальний аналіз цього питання виходить за межі даного дослідження.

## 2.2. ВПЛИВ РОЗЧИНЕННЯ (ВИПАРОВУВАННЯ) НА РІСТ ШАРУ ХІМІЧНОЇ СПЛУКИ

При вивченні процесу росту шару хімічної сполуки в системах тверде тіло - рідина та тверде тіло - газ треба мати на увазі, що продукт реакції може бути розчинним в рідкій фазі або летким.

### 2.2.1. Ріст шару в умовах одночасного розчинення

Припустимо, що при температурі  $T_2$  (див. рис.1) речовина А є твердою, а В - рідкою. Якщо рідина не насичена компонентом А, то одночасно з ростом шару іде і його розчинення. Тому загальна зміна товщини шару дорівнює різниці швидкостей росту та розчинення. При достатньо інтенсивній конвекції в рідчині та рівномірному розчиненні поверхні твердого тіла швидкість розчинення шару сполуки  $A_p B_q$  описується рівнянням

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{розч}} = b \exp(-at), \quad (21)$$

де  $a = ks/v$ ;  $b = c_H k / \rho_{A_p B_q} \varphi$ ;  $k$  - константа швидкості розчинення, м/с;  $s$  - площа поверхні твердого тіла, що розчиняється,  $\text{м}^2$ ;  $v$  - об'єм рідини,  $\text{м}^3$ ;  $c_H$  - концентрація нечистоти (розчинності) А в В,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho_{A_p B_q}$  - густина  $A_p B_q$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\varphi$  - вміст А в  $A_p B_q$ , виражений в долях по масі.

Різниця правих частин рівнянь (15) та (21) виражає швидкість росту шару  $A_p B_q$  в умовах його одночасного розчинення в рідкій фазі

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{OB1}}{1 + \frac{k_{OB1} x}{k_{1B1}}} + \frac{k_{OA2}}{1 + \frac{k_{OA2} x}{k_{1A2}}} - b \exp(-at). \quad (22)$$

Для спрощення записів розглянемо випадок росту шару за рахунок дифузії лише одного компонента, тоді з двох перших однотипних членів правої частини рівняння (22) залишиться тільки один, в якому можна спростити індекси:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_0}{1 + \frac{k_0 x}{k_1}} - b \exp(-at) \quad (23)$$

Якщо  $\exp(-at) \rightarrow 1$  або  $s/v \rightarrow 0$ , то швидкість розчинення постійна і дорівнює  $b$ . Тому

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_0}{1 + \frac{k_0 x}{k_1}} - b \quad (24)$$

Розв'язком цього рівняння є функція

$$-\frac{k_1}{b^2} \ln \left[ 1 - \frac{k_0 b x}{k_1 (k_0 - b)} \right] - \frac{x}{b} = t \quad (25)$$

З рівняння (25) випливає, що з плином часу товщина шару  $A_{PQ}$  асимптотично прямує до максимального значення, яке можна знайти, поклавши в рівнянні (24)  $dx/dt = 0$ :

$$x_{\text{макс}} = \frac{k_1 (k - b)}{k_0 b} \quad (26)$$

Досягнувши цієї товщини, далі шар не росте, а просто зміщується як ціле вглиб твердої фази.

Якщо  $k_0 > b$ , то шар  $A_{PQ}$  росте з самого початку взаємодії речовин А та В. При  $k_0 < b$  ця сполука не може утворитися на межі розділу А-В, бо швидкість її розчинення перевищує швидкість росту.

В загальному випадку швидкість розчинення поступово зменшується від  $b$  до 0. Тому завжди досягається такий момент часу  $t_0$ , що

$$k_0 > b \exp(-at_0)$$

і отже, шар  $A_{PQ}$  починає рости між речовинами А та В.

Рівняння (22)-(26) дають можливість встановити, наприклад, чи можна повністю позбутися від утворення небажаних внаслідок їх крихкості шарів інтерметалідів при зварюванні різновірідних металів, чи ж мова може йти лише про зменшення товщини інтерметалічного шару до певного прийняттого значення.

### 2.2.2. Вплив випаровування на швидкість росту шару хімічної сполуки

Швидкість випаровування шару сполуки  $A_{PQ}$  виражається рівнянням, аналогічним рівнянню (21); тільки деякі константи та параметри мають інше означення:  $a = k_{\text{в}} s / w$ ,  $b = c_{\text{в}} k v_{A_{PQ}}$ ,  $k$  - константа

швидкості випаровування, м/с.  $c_n$  - рівноважна концентрація  $A_p B_q$  в дифузійному шарі поблизу межі розділу  $A_p B_q - B$ , моль/м<sup>3</sup>,  $V_{A_p B_q}$  - молярний об'єм сполуки  $A_p B_q$ , м<sup>3</sup>/моль. Вважається, що продукт реакції випаровується, не розкладаючись.

Взаємодія твердого тіла з газом найчастіше досліджують термогравіметричним методом (неперервне вимірювання маси твердого зразка з плином часу). Якщо продукт реакції нелеткий, то зміна маси зразка відбиває зміну товщини шару хімічної сполуки, що утворюється на межі розділу, оскільки ці величини прямо пропорціональні. Якщо ж продукт леткий, то зміна маси є результатом двох факторів, які діють в протилежних напрямках: ріст шару веде до збільшення, а його випаровування - до зменшення маси твердого зразка. Досліди звичайно проводять у великому об'ємі газу, тобто  $s/v \approx 0$ . Тому товщина, а отже і маса шару  $A_p B_q$ , що утворюється на межі розділу А-В, прямує до максимального значення (див. рівняння (20)), тоді  $k$  товщина (маса) тієї частини шару, яка випарувалась, лінійно збільшується із збільшенням часу взаємодії, бо швидкість випаровування постійна і дорівнює  $b$  (рівняння (21)). Отже, загальна маса твердого зразка спочатку зростає (швидкість росту шару перевищує швидкість його випаровування), потім стає рівною початковій величині (приріст маси компенсувався випаровуванням), і нарешті починає зменшуватись по лінійному закону (товщина шару на межі розділу фаз є максимально можливою, а швидкість його випаровування постійна). Така залежність спостерігається, наприклад, при окисленні молибдену, вольфраму та інших металів, вищі оксиди яких леткі при підвищених температурах (див. Корнилов И.И., Глазова В.В., "Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом". - М: Наука, 1967).

Якщо  $k_0 < b$ , твердий шар  $A_p B_q$  взагалі не утворюється на межі розділу А-В. Реакції (1) та (2) протікають, але весь їх продукт переходить у газову фазу.

### 2.3. РІСТ ШАРІВ ДВОХ ХІМІЧНИХ СПОЛУК НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ПРОСТИХ РЕЧОВИН

Ріст шарів двох хімічних сполук в подвійній гетерогенній системі аналізується теоретично (з "дифузійної" точки зору) В.І.Архаровим. (Архаров В.И., О кинетике реакционной диффузии в системах с несколькими промежуточными фазами // Физика металлов и металловедение. - 1959. - 8, №2. - С.193-204), К.П.Гуровим з співробітниками (Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угстоє Ю.Э., "Взаимная диффузия в мно-

гофазних металлических системах". - М: Наука, 1981), Б.Шредером та В. Ляте (Schröder B., Leute V., Solid state reactions and transport properties in the quasibinary system AgJ/RbJ // J. Phys. Chem. Solids. - 1980. - 41, №8. - P.827-835), А.Т.Фромхолдом та Н.Сато (Fromhold A.T., Sato N., Quasi-steady-state growth of layered two-phase oxides on pure metals // Oxidation of Metals. - 1981. - 16, № 3/4. - P.203-220), а також іншими дослідниками. В більшості робіт стверджується, що товщина кожного з двох шарів та їх загальна товщина повинна параболічно зростати із збільшенням часу взаємодії речовин А та В. Однак, дослідні дані свідчать, що це далеко не завжди так. Залежність товщина шарів - час набагато складніша (див., наприклад, Fujiwara Y., Katayama M., Hara K., Osugi J., Layer growth of Ni<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub> in the Ni-Sb diffusion couple at high pressure // High Temps. - High Pressures. - 1980. - 12, №6. - P.643-647), і лише певна її частина близька до параболи. Більше того, часто один з шарів відсутній протягом значного проміжку часу, тоді як інший росте в самого початку досліджу. З фізико-хімічної точки зору це - цілком нормальне явище, причому більш імовірно, ніж одночасний ріст обох шарів, що не знаходить ніякого пояснення в рамках "дифузійного" підходу.

Щоб знайти систему двох диференціальних рівнянь, які описують кінетику росту шарів двох сполук на межі розділу А-В, потрібно:

- 1) Записати рівняння хімічних реакцій, що протікають на межах розділу фаз (в даному випадку їх чотири);
- 2) Знайти взаємозв'язок між величинами зміни товщини шарів за рахунок цих реакцій;
- 3) Використовуючи тезу про додавані часу дифузії та часу хімічних перетворень, виписати кінетичні рівняння, які зв'яжуть "диференціальний" час  $dt$  з приростами шарів  $dx$  та  $dy$ ;
- 4) Записати шукану систему рівнянь.

### 2.3.1. Хімічні реакції на межах розділу фаз

Шар сполуки  $A_p B_q$  росте за рахунок дифузії атомів В крізь його товщу до межі 1, де потім ці атоми вступають в реакцію (1) з поверхневими атомами А (рис.2). Товщина цього шару збільшується також внаслідок дифузії атомів А до межі 2 і їх реакції з  $A_r B_s$ :



Ріст шару  $A_rB_s$  зумовлений реакціями (мені 2 та 3 відповідно)

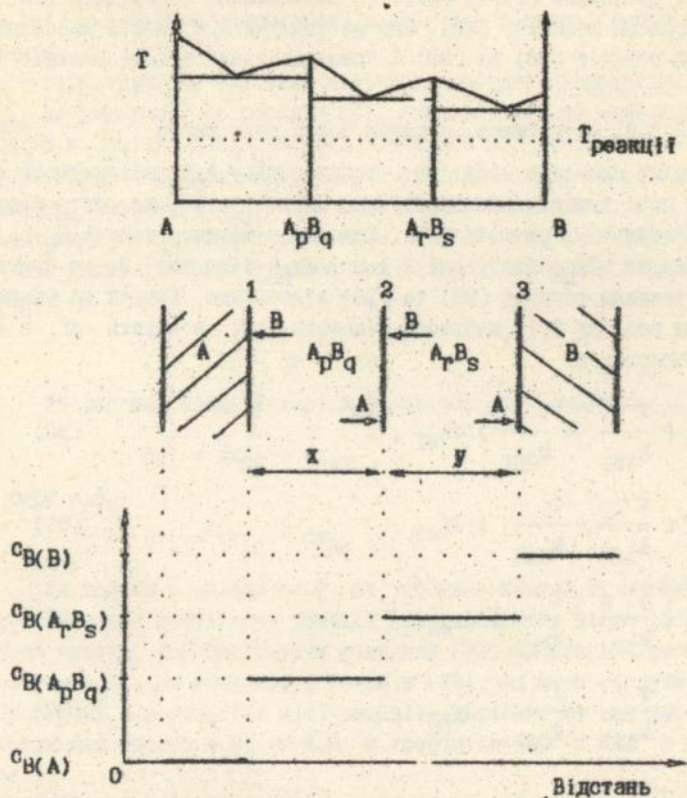
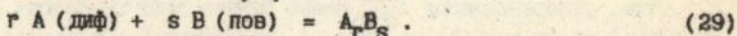
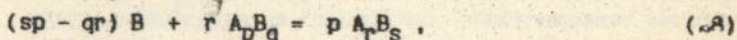


Рис.2. Схема рос у шарів двох хімічних сполук на межі поділу А-В.

Сполука  $A_pB_q$  є продуктом реакції (1) та (27), але в той же час вона є вихідною речовиною в реакції (28). Сполука  $A_rB_s$  - продукт реакції (28) та (29) і вихідна речовина реакції (27). Таким чином, кожен з шарів росте не лише за рахунок дифундуючих атомів А та В, але частково ще й за рахунок сусіднього шару. Вперше на це звернув

увагу, мабуть, В.І.Архаров (Архаров В.И., "Окисление металлов при высоких температурах".- Свердловск: Металлургиздат, 1945).

Отже, утворення шару  $A_p B_q$  можна уявити собі як власне ріст, зумовлений реакціями (1) та (27), і "розчинення" в сусідній фазі  $A_r B_s$ , зумовлене реакціями (28). Шар же сполуки  $A_r B_s$  росте внаслідок протікання реакції (28) та (29) і "розчиняється" в ході реакції (27).

### 2.3.2. Аналітичне описання росту двох шарів

За малий проміжок часу  $dt$  товщина шару  $A_p B_q$  збільшиться на  $dx_{B1}$  біля межі 1 внаслідок протікання реакції (1) і на  $dx_{A2}$  біля межі 2 в результаті реакції (27). Одночасно товщина шару  $A_r B_s$  збільшиться на  $dy_{B2}$  біля межі 2 і на  $dy_{A3}$  біля межі 3, що зумовлено протіканням реакції (28) та (29) відповідно. Беручи до уваги результати розділу 2.1, запишемо рівняння, які зв'яжуть  $dt$  з величинами приростів:

$$dt = \left( \frac{x}{k_{1B1}} + \frac{1}{k_{OB1}} \right) dx_{B1} \quad (30)$$

$$dt = \left( \frac{x}{k'_{1A2}} + \frac{1}{k'_{OA2}} \right) dx_{A2} \quad (31)$$

$$dt = \left( \frac{y}{k'_{1B2}} + \frac{1}{k'_{OB2}} \right) dy_{B2} \quad (32)$$

$$dt = \left( \frac{y}{k'_{1A3}} + \frac{1}{k'_{OA3}} \right) dy_{A3} \quad (33)$$

На основі принципу незалежності швидкостей протікання елементарних актів хімічних реакцій, рівняння (30)-(33) вважаються незалежними одне від одного. Виразимо в явному вигляді з цих рівнянь величини приростів:

$$dx_{B1} = \frac{k_{OB1}}{1 + \frac{k_{OB1} x}{k_{1B1}}} dt, \quad dx_{A2} = \frac{k'_{OA2}}{1 + \frac{k'_{OA2} x}{k'_{1A2}}} dt,$$

$$dy_{B2} = \frac{k'_{OB2}}{1 + \frac{k'_{OB2} y}{k_{1B2}}} dt, \quad dy_{A3} = \frac{k_{OA3}}{1 + \frac{k_{OA3} y}{k_{1A3}}} dt,$$

де всі  $k_0$ - хімічні константи, а всі  $k_1$ - фізичні (дифузійні) константи.

Відмітимо, що величини хімічних констант, наприклад,  $k_{OA2}$  і  $k'_{OA2}$  не однакові, бо реакція (2), яка протікає на межі розділу  $A_p B_q - B$  в системі  $A - A_p B_q - B$ , відрізняється від реакції (27), що протікає на межі розділу  $A_p B_q - A_r B_s$  в системі  $A - A_p B_q - A_r B_s - B$ . Величина фізичної константи  $k_{1B1}$  одна й та ж в обох системах, а  $k_{1A2}$  і  $k'_{1A2}$  відрізняються постійним множником, оскільки на один дифундуючий атом A в цих системах утворюється різна кількість молекул сполуки  $A_p B_q$ :

$$k'_{1A2} = \frac{sp}{sp - qr} k_{1A2} \quad (34)$$

Збільшення товщини шару  $A_p B_q$  за час  $dt$  дорівнює

$$dx_+ = dx_{B1} + dx_{A2} \quad (35)$$

а шару  $A_r B_s$  -

$$dy_+ = dy_{B2} + dy_{A3} \quad (36)$$

За той же проміжок часу  $dt$  товщина шару  $A_p B_q$  зменшиться на  $dx_-$  внаслідок протікання реакції (28). Величину цього зменшення легко знайти, використовуючи рівняння (28). Ясно, відношення маси сполуки  $A_p B_q$ , що вступила в реакцію (28), до маси сполуки  $A_r B_s$ , яка утворилась в результаті цієї реакції, дорівнює відношенню молекулярних мас сполук  $A_p B_q$  та  $A_r B_s$  з коефіцієнтами  $r$  та  $p$  відповідно:

$$\frac{m_{A_p B_q}}{r_{A_r B_s}} = \frac{r M_{A_p B_q}}{p M_{A_r B_s}} \quad (37)$$

де  $m$  - маса, а  $M$  - молекулярна маса сполуки. Маса - це добуток густини  $\rho$  та об'єму, який в свою чергу є добутком площі поверхні розділу фаз та товщини шару, що росте. Оскільки площа поверхні вважається постійною, то

$$\frac{\rho_{A_p B_q} dx_-}{\rho_{A_r B_s} dy_{B2}} = \frac{r M_{A_p B_q}}{p M_{A_r B_s}} \quad (38)$$

Отже,

$$dx_- = \frac{r \epsilon}{p} dy_{B2} \quad (39)$$

де в'яношення мольних об'ємів шполук  $A_p B_q$  та  $A_r B_s$  позначено через  $\epsilon$ :

$$\epsilon = \frac{V_{A_p B_q}}{V_{A_r B_s}}$$

Таким же чином з р'вняння (27) знаходимо

$$dy_- = \frac{q}{s \epsilon} dx_{A2} \quad (40)$$

Загальна зм'на товщини шару  $A_p B_q$  за час  $dt$  становить

$$dx = dx_{B1} + dx_{A2} - dx_- \quad (41)$$

в шару  $A_r B_s$  -

$$dy = dy_{B2} + dy_{A3} - dy_- \quad (42)$$

П'дставивши в ці р'вняння вирази для прирост'в товщини шар'в  $A_p B_q$  та  $A_r B_s$ , одержимо шукану систему двох диференц'альних р'внянь, яка описує швидк'сть утворення цих сполук на меж' розд'лу А-В:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{OB1}}{1 + \frac{k_{OB1} x}{k_{1B1}}} + \frac{k'_{OA2}}{1 + \frac{k'_{OA2} x}{k'_{1A2}}} - \frac{r \epsilon}{p} \frac{k'_{OB2}}{1 + \frac{k'_{OB2} y}{k'_{1B2}}} \quad (43_1)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k'_{OB2}}{1 + \frac{k'_{OB2} y}{k'_{1B2}}} + \frac{k_{OA3}}{1 + \frac{k_{OA3} y}{k_{1A3}}} - \frac{q}{s \epsilon} \frac{k'_{OA2}}{1 + \frac{k'_{OA2} y}{k'_{1A2}}} \quad (43_2)$$

Система р'внянь (43) належить до автономних систем (див. Понт-рягин Л.С., "Обыкновенные дифференциальные уравнения".- М.: Наука, 1982). Варто особливо п'дкреслити, однак, що п'дх'д до її розв'язування та аналізу не повинен бути формально-математичним. При цьому сл'д взяти до уваги, кр'м початкових умов  $x = 0$  та  $y = 0$  при  $t = 0$ , ще й иснування критичних значень товщини шар'в  $A_p B_q$  та  $A_r B_s$  (див. р'вняння (13))

$$x_{1/2}^{(B)} = \frac{k_{1B1}}{k_{0B1}}, \quad x_{1/2}^{(A)} = \frac{k_{1A2}}{k_{0A2}}, \quad (44)$$

$$y_{1/2}^{(B)} = \frac{k_{1B2}}{k_{0B2}}, \quad y_{1/2}^{(A)} = \frac{k_{1A3}}{k_{0A3}},$$

які розділяють залежності  $x-t$  та  $y-t$  на кінетичну та дифузійну області по компонентах А та В (в теоретичному визначенні, даному в розділі 2.1.5).

Проаналізуємо найбільш важливі для практики випадки росту шарів двох хімічних сполук.

### 2.3.3. Лінійний ріст

При малих  $t$  членами типу  $k_0 x/k_1$  та  $k_0 y/k_1$  можна знехтувати, порівнюючи з одиницею. Тому система рівнянь (43) спрощується до

$$\frac{dx}{dt} = k_{0B1} + k_{0A2} - \frac{r}{p} k_{0B2}, \quad (45_1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{0B2} + k_{0A3} - \frac{q}{s} k_{0A2}. \quad (45_2)$$

Якщо  $k_{0B1} + k_{0A2} > (rg/p) k_{0B2}$  і  $k_{0B2} + k_{0A3} > (q/s) k_{0A2}$ , то  $dx/dt > 0$  і  $dy/dt > 0$ . Отже, обидва шари ростуть одночасно з самого початку взаємодії речовин А та В (по лінійному закону).

Якщо  $k_{0B1} + k_{0A2} = (rg/p) k_{0B2}$ , то  $dx/dt = 0$ . Це стаціонарний стан, при якому швидкість наростання шару  $A_p B_q$  дорівнює швидкості його "розчинення" в фазі  $A_r B_s$ . Товщина шару  $A_p B_q$  залишається незмінною, а шар  $A_r B_s$  росте лінійно.

При виконанні умови

$$k_{0B1} + k_{0A2} < \frac{r}{p} k_{0B2} \quad (46)$$

шар  $A_p B_q$  не може рости взагалі ( $dx/dt < 0$ ). Тому на межі розділу А-В буде спостерігатися ріст тільки шару  $A_r B_s$ . Якщо шар  $A_p B_q$  був у вихідному зразку  $A-A_p B_q-A_r B_s-B$ , його товщина стане зменшуватися, і він може щезнути зовсім, тобто шар цієї сполуки є кінетично нестабільним. Це треба враховувати в тих випадках, коли технологія виготовлення певного виробу включає послідовне формуван-

ня шарів хімічних сполук на твердій підкладці, як, наприклад, в процесі складання великих інтегральних схем мікроелектроніки.

Для експериментального визначення величин хімічних констант в системі (45) треба дослідити швидкість росту шарів  $A_p B_q$  та  $A_r B_s$  в еразках A-B, A-A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>-B та A-A<sub>r</sub>B<sub>s</sub>-B на кінетичній стадії, коли

$$x \ll x_{1/2}^{(B)}, \quad x \ll x_{1/2}^{(A)}, \quad y \ll y_{1/2}^{(B)}, \quad y \ll y_{1/2}^{(A)}$$

2.3.4. Мінімальна товщина шару  $A_r B_s$ , необхідна для початку росту шару  $A_p B_q$

Відсутність шару  $A_p B_q$  в реакційній парі A-B протягом певного часу на початковій стадії взаємодії речовин A та B зовсім не означає, що ця сполука не зможе потім утворитися між A та  $A_r B_s$ . Дійсно, в рівняння (43<sub>1</sub>) видно, що швидкість "розчинення" шару  $A_p B_q$  поступово зменшується із збільшенням товщини шару  $A_r B_s$ . Тому завжди досягається таке мінімальне значення товщини шару  $A_r B_s$ , що

$$k_{OB1} + k'_{OA2} = \frac{r \cdot g}{p} \frac{k'_{OB2}}{1 + \frac{k_{OB2} \cdot y_{\text{мін}}}{k'_{1B2}}} \quad (47)$$

Після цього величина  $dx/dt$  стає позитивною, і шар  $A_p B_q$  починає рости на межі розділу A-A<sub>r</sub>B<sub>s</sub>. Таким чином, в розглянутому випадку затримка формування шару сполуки  $A_p B_q$  зумовлена суто кінетичними причинами, і не зв'язана ні з термодинамічною стабільністю цієї сполуки, ні з швидкістю її зародкоутворення.

З загальних міркувань цілком очевидно, що ймовірнішою є ситуація, коли знаки похідних в рівняннях (45) різні (+, - або -, +), а не однакові (+, +). Тому частіше повинен спостерігатися п о с л і д о в н и й, а не одночасний ріст шарів двох сполук. Цей висновок добре узгоджується з дослідними даними. Наприклад, шар NiSi починає рости при 300-430°C тільки після того, як шар  $\text{Ni}_2\text{Si}$  між Ni та Si досягне товщини приблизно  $2 \cdot 10^{-6}$  м (Gösele U., Tu K.N., Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "Bulk cases" // J. Appl. Phys. - 1982. - 53, N1. - p.3252-3260). Мінімально необхідна для утворення сполуки PdAl<sub>3</sub> товщина шару Pd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> становить (4-6)  $\cdot 10^{-6}$  м при 340-430°C (Blanpain B., Mayer J.W., Liu J.C., Tu K.N., Kinetic description of the transition from one-phase to a two-phase growth regime in Al/Pd lateral diffusion couples // J. Appl. Phys. - 1990. - 68, N7. - P.3259-3267).

### 2.3.5. Нелінійно-лінійний ріст

Збільшення товщини шарів з часом приводить до зміни режимів їх росту. Припустимо, що режим росту шару  $A_{p,q}^{(B)}$  по компоненту В став дифузійним ( $x > x_{1/2}^{(B)}$ ), і розглянемо випадок, коли  $x \gg x_{1/2}^{(B)}$ . Режим росту шару  $A_{p,q}^{(B)}$  по компоненту А, а також шару  $A_{r,s}^{(A)}$  по обох компонентах, вважатимемо кінетичним, так що  $x \ll x_{1/2}^{(A)}$ ,  $y \ll y_{1/2}^{(A)}$ ,  $u \ll u_{1/2}^{(B)}$ . Система рівнянь (43) приймає вигляд

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{1B1}}{x} + k'_{0A2} - \frac{r}{p} \frac{g}{g} k'_{0B2}, \quad (48_1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k'_{0B2} + k'_{0A3} - \frac{1}{s} \frac{g}{g} k'_{0A2}. \quad (48_2)$$

З другого рівняння цієї системи видно, що шар  $A_{r,s}$  росте лінійно. Залежність  $x-t$  більш складна, тому розглянемо можливі варіанти детальніше.

Якщо  $k'_{0A2} = (rg/p) k'_{0B2}$ , то з рівняння (48<sub>1</sub>) одержуємо:  $dx/dt = k_{1B1}/x$ . Отже, шар  $A_{p,q}$  буде рости параболічно.

При  $k'_{0A2} < (rg/p) k'_{0B2}$ ,  $dx/dt = k_{1B1}/x - R$ , де  $R = (rg/p) k'_{0B2} - k'_{0A2}$ . Товщина шару  $A_{p,q}$  асимптотично прямує до  $x_{\max} = k_{1B1}/R$  (див. рівняння (24)-(26)). Відзначимо, що та частина кривої  $x-t$ , де  $k_{1B1}/x \gg R$ , близька до параболи  $x^2 = 2 k_{1B1} t$ .

Якщо  $k'_{0A2} > (rg/p) k'_{0B2}$ , то похідна  $dx/dt$  позитивна, і тому шар  $A_{p,q}$  неперервно росте з плином часу. Частина залежності  $x-t$ , де задовольняється умова  $k_{1B1}/x \gg k'_{0A2} - (rg/p) k'_{0B2}$ , близька до параболи, тоді як область великих значень часу, де  $k_{1B1}/x \ll k'_{0A2} - (rg/p) k'_{0B2}$ , майже прямолінійна.

### 2.3.6. Вплив критичних значень товщини шарів на процес їх росту

Припустимо, що режим росту шару  $A_{p,q}$  став дифузійним не лише по компоненту В, але й по компоненту А ( $x > x_{1/2}^{(B)}$  і  $x > x_{1/2}^{(A)}$ ). Цей випадок суттєво відрізняється від попереднього. А саме: якщо режим росту шару  $A_{p,q}$  по компоненту А дифузійний, то шар  $A_{r,s}$  не може рости за рахунок дифузії компонента А, бо при  $x > x_{1/2}^{(A)}$  всі атоми А, які пройшли крізь товщу шару  $A_{p,q}$ , зв'язуються в сполуку  $A_{p,q}$  на межі 2 по реакції (27). Тому жоден атом А не зможе вступити в реакцію (29). Межа 2, чи, точніше, поверхня шару  $A_{p,q}$  є непереборним бар'єром для цих атомів. Тому для шару  $A_{r,s}$  нема джерела атомів А.

При  $x > x_{1/2}^{(A)}$  цей шар росте за рахунок дифузії лише атомів В. Отже, член  $k_{OA3}/(1 + k_{OA3}y/k_{1A3})$  системи рівнянь (43) не має фізичного смислу. Його треба опустити, незалежно від величини  $y$ . Оскільки при  $x < x_{1/2}^{(A)}$  шар  $A_rB_s$  росте за рахунок дифузії обох компонентів, а при  $x > x_{1/2}^{(A)}$  - тільки за рахунок дифузії компонента В, то швидкість росту шару  $A_rB_s$  значно зменшується після досягнення шаром  $A_rB_s$  критичної товщини по компоненту А.

### 2.3.7. "Паралілізна" стадія росту шарів двох сполук

Якщо  $x \gg x_{1/2}^{(B)}$ ,  $x \gg x_{1/2}^{(A)}$ ,  $y \ll y_{1/2}^{(B)}$ , система рівнянь (45) спрощується до

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{1B1} + k_{1A2}}{x} - \frac{r}{p} \frac{g}{\epsilon} k'_{OB2} \quad (49_1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k'_{OB2} - \frac{q}{s} \frac{g}{\epsilon} \frac{k_{1A2}}{x} \quad (49_2)$$

Оскільки перше рівняння не містить  $y$ , його можна розв'язати окремо. Видно, що товщина шару  $A_rB_s$  прямує з часом до максимального значення

$$x_{\text{макс}} = \frac{(k_{1B1} + k_{1A2}) p}{r \frac{g}{\epsilon} k'_{OB2}} \quad (50)$$

тоді як ріст шару  $A_rB_s$  при достатньо великих  $x$  стає лінійним. Таким чином, система (49) стає ще простішою:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{1B1} + k_{1A2}}{x} - \frac{r}{p} \frac{g}{\epsilon} k'_{OB2} \quad (51_1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k'_{OB2} \quad (51_2)$$

Система рівнянь цього типу була вперше запропонована Ж. Лорье (див. Кофстад П., "Высокотемпературное окисление металлов" / Пер. с англ. - М.: Мир, 1969) для описання кінетики "паралілізного" росту шарів двох оксидів. Назва "паралілізний" ріст зумовлена тим, що деяка частина залежності загальної (сумарної) товщини (або маси) шарів від часу близька до параболи, а потім починається поступовий перехід до лінійної кінетики. Дійсно, з системи рівнянь (51) випливає, що при  $(k_{1B1} + k_{1A2})/x \gg (rg/p) k'_{OB2}$  залежність товщини шарів - час майже параболічна (область малих  $t$ ), тоді як в області великих значень часу вона лінійна.

"Параліліяниа" ріст спостерігається не лише в оксидних системах. Кінетика росту шарів  $Fe_2Al_5$  та  $FeAl_3$  між нержавіючою сталлю та алюмінієм, насиченим її компонентами, при  $700^{\circ}C$  теж є "параліліною" (Dybkov V.I., Interaction of 18Cr-10Ni stainless steel with liquid aluminium // J.Mater. Sci.- 1990.- 25, №.- p.3615-3633). Шар  $Fe_2Al_5$  досягає товщини  $x_{\max} = 10$  мкм і більше не росте, тоді як товщина шару  $FeAl_3$  в часовому проміжку 900-3600 с збільшується по лінійному закону:  $y = 1.10^{-8} t + 6.10^{-6}$  (м). Початкова частина (~ 0-400 с) залежності загальна товщина обох шарів - час добре описується рівнянням параболи  $x^2 = 16.10^{-13} t$ .

Відзначимо, що перехід від параболічної до лінійної кінетики з плином часу можливий лише в випадку одночасного росту шарів двох (чи більше) сполук. Якщо ж утворюється шар однієї сполуки, то можливим є тільки зворотній перехід (пряма лінія  $\rightarrow$  парабола).

### 2.3.8. Пізня дифузійна стадія росту шарів двох сполук

Зрештою режим росту шару  $A_rB_s$  стає дифузійним також і по компоненту B ( $y > y_{1/2}^{(B)}$ ). Ця зміна зрає, відбивається на швидкості росту шару  $A_rB_s$ . А саме, при  $y > y_{1/2}^{(B)}$  шар  $A_rB_s$  втрачає джерело атомів B, і тому далі росте за рахунок дифузії лише компонента A.

Таким чином, при  $x > x_{1/2}^{(A)}$  і  $y > y_{1/2}^{(B)}$  ріст шарів  $A_rB_s$  та  $A_rB_s$  зумовлений відповідно реакціями (27) та (28), які протікають на їх спільній межі розділу 2. Реакції (1) та (29) не можуть протікати взагалі через нестачу дифундуючих атомів (B для шару  $A_rB_s$ , A для шару  $A_rB_s$ ). Отже, члени  $k_{OB1}/(1 + k_{OB1}x/k_{1B1})$  та  $k_{OA3}/(1 + k_{OA3}y/k_{1A3})$  в системі рівнянь (43) втрачають фізичний сенс, і їх треба опустити. В пізній дифузійній області росту шарів ( $x \gg x_{1/2}^{(A)}$ ,  $y \gg y_{1/2}^{(B)}$ ) ця система набуває вигляду

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{1A2}}{x} - \frac{r}{p} \frac{g}{y} \frac{k_{1B2}}{y}, \quad (52_1)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_{1B2}}{y} - \frac{q}{s} \frac{g}{x} \frac{k_{1A2}}{x}. \quad (52_2)$$

Аналогічні системи рівнянь були одержані в рамках "дифузійного" підходу В.І.Архаровим, Б.Шредером та В.Лейте, А.Т.Фромхолдом та Н.Сато, а також іншими дослідниками. Фактично вони розглянули один з багатьох граничних випадків загальної системи рівнянь (43).

Слід відзначити, що шукаючи розв'язок системи (52) чи подібної, часто припускають

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \text{const},$$

тобто відношення швидкостей росту шарів (і їх товщин) вважають незмінним в процесі росту. Це нібито випливає з дослідних даних. Насправді ж це не так. Відношення товщин ростучих шарів змінюється з часом, але повільно, і тому його зміну не завжди можна зафіксувати.

Діясно, необхідною умовою росту шарів є позитивна величина похідних  $dx/dt$  та  $dy/dt$ . Отже, з системи рівнянь (52) одержуємо систему нерівностей

$$\frac{k'_{1A2}}{x} - \frac{r \text{ г } k'_{1B2}}{p \text{ y}} > 0, \quad (53_1)$$

$$\frac{k'_{1B2}}{y} - \frac{q \text{ г } k'_{1A2}}{s \text{ г } x} > 0, \quad (53_2)$$

які повинні задовольнятися одночасно. Тому

$$\frac{q \text{ г } k'_{1A2}}{s \text{ г } k'_{1B2}} < \frac{x}{y} < \frac{p \text{ г } k'_{1A2}}{r \text{ г } k'_{1B2}} \quad (54)$$

Видно, що, по-перше, відношення товщин шарів  $A_{p,q}$  та  $A_{r,s}$  залежить від а) величини фізичних (дифузійних) констант, б) відношення молярних об'ємів сполук і в) їх стехіометрії. По-друге, чим ближчі сполуки  $A_{p,q}$  та  $A_{r,s}$  за своїм складом, тим вузьчий інтервал зміни відношення  $x/y$ . Наприклад, для сполук типу  $AB_2$  з  $AB_2$

$$\frac{1 \text{ г } k'_{1A2}}{2 \text{ г } k'_{1B2}} < \frac{x}{y} < \frac{1 \text{ г } k'_{1A2}}{\text{г } k'_{1B2}} \quad (55)$$

Цей інтервал (50 %) достатньо широкий в порівнянні з похибкою вимірювання товщини шарів (10-30 %). Тому з даним випадком зміну в співвідношенні товщин шарів можна помітити (звичайно, гільи на великому проміжку часу).

Для сполук типу  $AB_4$  та  $AB_5$

$$\frac{4 \text{ г } k'_{1A2}}{5 \text{ г } k'_{1B2}} < \frac{x}{y} < \frac{1 \text{ г } k'_{1A2}}{\text{г } k'_{1B2}} \quad (56)$$

Отже, відношення  $x/y$  змінюється в процесі росту шарів  $AB_4$  та  $AB_5$  всього на 20 %. Якщо рахувати обмеженість часового проміжку будь-

якого дослідження, то стане зрозуміло, що ця зміна навряд чи буде помічена. Це і є "обгрунтуванням" припущення  $x/y = \text{const}$ .

Закон росту шарів двох сполук на пізній дифузійній стадії взаємодії речовин А та В може бути знайдений, принаймні в принципі, шляхом розв'язування системи рівнянь (52) за початкових умов  $x = x_0$ ,  $y = y_0$  ( $x_0 > 0$ ,  $y_0 > 0$ ) без всяких припущень. Розділивши її друге рівняння на перше, одержимо рівняння  $dy/dx = f(x,y)$ . Розв'язавши його, знайдемо  $y$  як функцію  $x$ . Підставивши цю залежність в рівняння (52<sub>1</sub>), одержуємо вираз  $dx/dt = f(x)$ , після інтегрування якого можна знайти  $x$  як функцію  $t$ . Потім вже може бути знайдена і залежність  $y-t$  з рівняння (52<sub>2</sub>).

На жаль, кожен етап пошуку розв'язку цієї системи приводить до дуже складних виразів. Тому кінцевий результат неможливо представити у вигляді якоїсь однієї відносно простої функції. Ці труднощі не становлять, однак, серйозної перешкоди для практичного застосування системи рівнянь (52). Справді, величини похідних  $dx/dt$  та  $dy/dt$  при  $t = t_1$  можна знайти (наприклад, графічно) з дослідних даних. Отже, система (52) перетвориться в систему двох рівнянь з двома невідомими  $k'_{1A2}$  та  $k'_{1B2}$ :

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_{t=t_1} = - \frac{k'_{1A2}}{x_1} - \frac{r}{p} \frac{g}{y_1} k'_{1B2} \quad (57_1)$$

$$\left( \frac{dy}{dt} \right)_{t=t_1} = \frac{k'_{1B2}}{y_1} - \frac{q}{s} \frac{g}{x_1} k'_{1A2} \quad (57_2)$$

Таким чином, треба спробувати описати дослідні результати в термінах констант  $k'_{1A2}$  та  $k'_{1B2}$ . Якщо вони дійсно постійні при всіх експериментальних значеннях товщини шарів, то система рівнянь (52) правильно описує хід процесу дифузійного росту шарів двох сполук; в іншому разі для її застосування нема достатніх підстав.

З системи рівнянь (52) випливає, що шари сполук, які вже є в даному зразку, зовсім не обов'язково будуть рости при його подальшому відпалюванні. Якщо початкові товщини  $x_0$  та  $y_0$  такі, що похідна  $(dx/dt)_{t=0}$  негативна, а  $(dy/dt)_{t=0}$  позитивна, то товщина шару  $A_p B_q$  буде зменшуватися, а шару  $A_r B_s$  - збільшуватися, поки відношення  $x/y$  не ввійде в межі, задані нерівністю (54). Після цього обидва шари будуть рости одночасно.

В загальному випадку розглянуті залежності послідовно переходить одна в другу. Це приводить до досить складної залежності тов-

щина шарів - час, яку не можна описати одним рівнянням. Більше того, на кривій, що описує залежність сумарної товщини (чи маси) шарів від часу, може бути помічено два відхилення. Одне з них є результатом переходу від кінетичного (при  $x < x_{1/2}^{(A)}$ ) до дифузійного (при  $x > x_{1/2}^{(A)}$ ) режиму росту шару  $A_p B_q$  по компоненту А, а інше - переходом від кінетичного ( $y < y_{1/2}^{(B)}$ ) до дифузійного ( $y > y_{1/2}^{(B)}$ ) режиму росту шару  $A_r B_s$  по компоненту В. Підкреслимо, що відхилення, викликане досягненням шаром  $A_p B_q$  товщини  $x_{1/2}^{(A)}$ , з'являється на кривій, яка описує часову залежність товщини шару  $A_r B_s$ , тоді як досягнення шаром  $A_r B_s$  товщини  $y_{1/2}^{(B)}$  призводить до появи відхилення на залежності товщини шару  $A_p B_q$  від часу (в обох випадках в сторону зменшення швидкості росту відповідного шару). Ці відхилення спричинені суто кількісними змінами в товщинах шарів  $A_p B_q$  та  $A_r B_s$ . Їх склад та структура залишаються незмінними.

Таким чином, на протигагу "дифузійній" теорії, запропонований фізико-хімічний підхід дає більш складну, ніж параболічна, залежність товщини шарів двох сполук від часу, що узгоджується з відомими дослідними даними в подвійних системах. Ігнорування кроку хімічних перетворень (при аналізі процесу росту хімічних сполук!) є причиною "втрати" відразу кількох можливих областей росту (перш за все - лінійної), а поширення наслідків, які випливають з "дифузійних" рівнянь, в область малих товщин шарів, що принципово неприйнятно, призводить до помилкових тверджень, наприклад, про обов'язковий одночасний початок росту шарів обох сполук.

Хімічні перетворення, які протікають на межах розділу реагуючих фаз, зумовлюють виникнення бар'єрів для дифундуючих атомів після досягнення критичних товщин шарів  $A_p B_q$  та  $A_r B_s$ . Їх швидкість відіграє вирішальну роль при визначенні послідовності росту цих шарів.

## 2.4. БАГАТОФАЗНИЙ РІСТ

Є чимало подвійних систем, в яких при даній температурі існують три, п'ять, чи навіть більше хімічних сполук. Щоб зрозуміти особливості багатофазного росту, достатньо розглянути систему з трьома сполуками  $A_p B_q$ ,  $A_r B_s$  та  $A_l B_n$  (рис.3). Схема аналізу процесу їх росту така ж, як і у випадку шарів двох сполук (див. розділ 2.3).

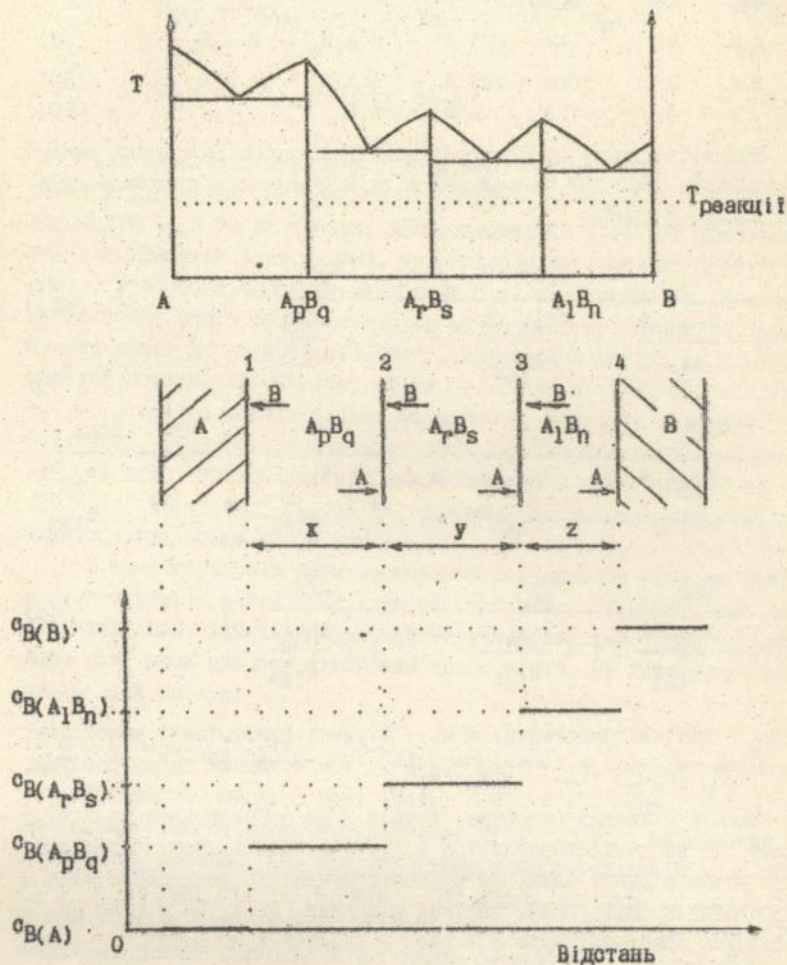
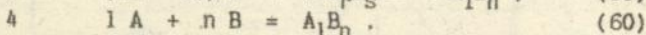
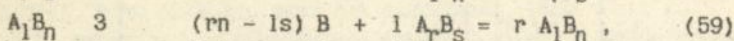
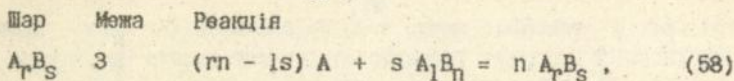


Рис.3. Схема росту шарів трьох хімічних сполук на межі розділу А-В.

#### 2.4.1. Хімічні реакції та система кінетичних рівнянь

На додаток до реакції (1), (27) та (28) на межах розділу фаз протікають ще такі реакції:



Швидкість росту шарів трьох хімічних сполук між двома взаємно нерозчинними простими речовинами А та В описується системою диференціальних рівнянь:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{OB1}}{1 + \frac{k_{OB1} x}{k_{1B1}}} + \frac{k'_{OA2}}{1 + \frac{k'_{OA2} x}{k'_{1A2}}} - \frac{r \epsilon_1}{p} \frac{k'_{OB2}}{1 + \frac{k'_{1B2} y}{k'_{1B2}}}, \quad (61_1)$$

$$(61_2)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k'_{OB2}}{1 + \frac{k'_{OB2} y}{k'_{1B2}}} + \frac{k'_{OA3}}{1 + \frac{k'_{OA3} y}{k'_{1A3}}} - \frac{q}{s \epsilon_1} \frac{k'_{OA3}}{1 + \frac{k'_{OA2} x}{k'_{1A2}}} - \frac{l \epsilon_2}{r} \frac{k'_{OB3}}{1 + \frac{k'_{OB3} z}{k'_{1B3}}},$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k'_{OB3}}{1 + \frac{k'_{OB3} z}{k'_{1B3}}} + \frac{k_{OA4}}{1 + \frac{k_{OA4} z}{k_{1A4}}} - \frac{s}{n \epsilon_2} \frac{k'_{OA3}}{1 + \frac{k'_{OA3} y}{k'_{1A3}}}, \quad (61_3)$$

де  $k_0$  - хімічні константи, а  $k_1$  - фізичні (дифузійні) константи,  $\epsilon_1 = \sqrt{V_{A_r B_s} / V_{A_1 B_n}}$ ,  $\epsilon_2 = \sqrt{V_{A_r B_s} / V_{A_1 B_n}}$ ,  $V$  - молярний об'єм сполуки.

Якщо А - тверда речовина, а В - рідина, не насичена компонентом А, то від правої частини рівняння (61<sub>3</sub>) треба відняти член, що враховує швидкість розчинення шару  $A_1 B_n$  в рідкій фазі (права частина рівняння (21)). Те ж саме повинно бути зроблено, якщо В - газ, а сполука  $A_1 B_n$  летка.

#### 2.4.2. Черговість утворення шарів

Спочатку (при малих значеннях  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) швидкість росту шарів обмежується лише швидкістю хімічних перетворень на межах розділу фаз. Отже, система рівнянь (61) має найпростіший вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k_{OB1} + k'_{OA2} - \frac{r \epsilon_1}{p} k'_{OB2}; \quad (62_1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k'_{0B2} + k'_{0A3} - \frac{q}{s \cdot \xi_1} k'_{0A2} - \frac{l \cdot \xi_2}{r} k'_{0B3} \quad (62_2)$$

$$\frac{dz}{dt} = k'_{0B3} + k_{0A4} - \frac{s}{n \cdot \xi_2} k'_{0A3} \quad (62_3)$$

Для будь-якої конкретної подвійної системи А-В значення констант в рівняннях (62) обумовлені фізико-хімічними властивостями елементів А, В та їх сполук. Якби залежність хімічних констант від цих властивостей була відома, то передбачення послідовності (єрговості) утворення шарів не становило б ніяких труднощів. На жаль, цього етапу свого розвитку теорія ще не досягла. Очевидно, однак, що при розгляді великої кількості систем ймовірність випадків, коли всі три похідні мають різні знаки (+, -, -; -, +, -; -, -, +; +, +, -; +, -, +; -, +, +) набагато більша ймовірності випадку, коли всі похідні позитивні. Тому послідовне (почергове) утворення шарів сполук  $A_p B_q$ ,  $A_r B_s$  та  $A_l B_n$  ймовірніше, ніж одночасне, що й спостерігається насправді. "Дифузійна" теорія неспроможна навіть якісно пояснити не-одночасність появи шарів між А та В.

В залежності від знаків похідних в рівняннях (62) на межі розділу А-В можуть рости один, два або три шари. Їх початковий ріст лінійний, далі кінетична залежність ускладнюється. Проаналізуємо лише нові риси процесу утворення трьох шарів, не притаманні росту шарів двох сполук.

#### 2.4.3. Скільки шарів може рости одночасно в дифузійному режимі?

Нагадаємо, що шари двох сполук  $A_p B_q$  та  $A_r B_s$  (див. р.с.2) могли рости одночасно в дифузійному режимі аж до повного вичерпання однієї з вихідних речовин: шар  $A_p B_q$  за рахунок дифузії атомів А, а шар  $A_r B_s$  за рахунок дифузії атомів В. Не важко помітити, що середній з трьох шарів (рис.3) має найгірші умови для росту, бо в нього нема безпосереднього контакту з вихідними речовинами. При  $x > x_{1/2}^{(A)}$  і  $z > z_{1/2}^{(B)}$  середній шар  $A_r B_s$  не може рости: нема для нього атомів ні А, ні В. На пізній дифузійній стадії утворення трьох шарів ( $x \gg x_{1/2}^{(A)}$ ,  $z \gg z_{1/2}^{(B)}$ ) система рівнянь (61) набирає вигляду

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_{1A2}}{x} \quad (63_1)$$

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{q}{s \xi_1} \frac{k'_{1A2}}{x} - \frac{l \xi_2}{r} \frac{k_{1B3}}{z}, \quad (63_2)$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_{1B3}}{z}. \quad (63_3)$$

Видно, що: 1) шари  $A_p B_q$  та  $A_1 B_n$  ростуть параболічно; 2) швидкості їх росту не залежать одна від одної, бо перший росте за рахунок дифузії лише компонента А, а другий - В; 3) шар  $A_r B_s$  витрачається на утворення шарів  $A_p B_q$  та  $A_1 B_n$ , тому його товщина зменшується, і зрештою він щезає зовсім. В цьому випадку фізичні (дифузійні) константи  $k'_{1A2}$  та  $k_{1A3}$  можна легко знайти з дослідних залежностей  $x^2 - t$  та  $z^2 - t$ . Зразок  $A-A_p B_q-A_r B_s-A_1 B_n-B$  повинен бути виготовлений штучно, наприклад, з'єднанням в один зразків  $A-A_p B_q-A_r B_s$  та  $A_1 B_n-B$ .

Таким чином, шари щонайбільше двох сполук можуть рости одночасно в дифузійному режимі, причому кожен з них росте за рахунок дифузії тільки того елемента, з яким він межує. Всі інші сполуки цієї ж подвійної системи кінетично нестабільні при даних умовах; їх шари не утворюються доти, поки не вичерпається принаймні одна з вихідних речовин.

Якщо в сполуках якоїсь подвійної системи домінує дифузія одного з компонентів (А або В), то ростиме практично лише один шар, що й спостерігається в більшості металічних, оксидних, солевих та інших систем. Саме цим пояснюється відсутність алумінідів титану, крім  $TiAl_3$ , в реакційній парі  $Ti-Al$  і їх щезнення з часом навіть у том разі, коли вони вже були в досліджуваному зразку, як в експериментах Ф. ван Лоо (див. розділ 1). Отже, щоб виростити шари всіх сполук, треба по с л і д о в н о скласти реакційні пари типу  $A-B$ ,  $A-A_p B_s$  (якщо шар  $A_p B_s$  росте першим),  $A_p B_s-B$ . Твердження, що при достатньо великому часі витримки шари всіх сполук, скільки б їх не було, утворюються між А та В, - х и б н е, хоча і повторюється в багатьох монографіях і навіть підручниках, незважаючи на кричуще протиріччя з дослідними фактами. Шари всіх сполук багатофазної системи якщо і можуть утворитися одночасно, то швидше при м а л и х значеннях часу взаємодії А та В, поки режим росту цих шарів є кінетичним по обох компонентах.

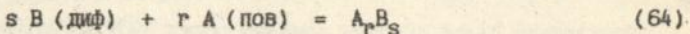
## 2.5. РІСТ ШАРУ $A_r B_s$ В РІЗНИХ РЕАКЦІЙНИХ ПАРАХ

Хай першим між А та В утворюється шар  $A_p B_s$ . Тоді при д а н и

температурі (див. рис.3) цей шар може рости в таких реакційних парах:  $A-B$ ,  $A_pB_q-B$ ,  $A-A_1B_n$ ,  $A_pB_q-A_1B_n$ .

2.5.1. Ріст шару  $A_rB_s$  на межі розділу  $A-B$

Утворення шару  $A_rB_s$  зумовлене реакцією (див. розділ 2.1.1. і рис.4)



на межі 2 та реакцією (29) на межі 3.

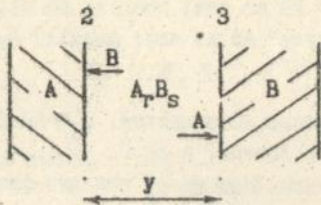


Рис.4. Схема росту шару  $A_rB_s$  між  $A$  та  $B$ .

Швидкість його росту описується рівнянням

$$\left( \frac{dy}{dt} \right)_{A-B} = \frac{k_{OB2}}{1 + \frac{k_{OB2} y}{k_{1B2}}} + \frac{k_{OA3}}{1 + \frac{k_{OA3} y}{k_{1A3}}} \quad (65)$$

Порівняємо швидкості росту шару  $A_rB_s$  в інших реакційних парах відносно пари  $A-B$ .

2.5.2. Ріст шару  $A_rB_s$  на межі розділу  $A_pB_q-B$  або  $A-A_1B_n$

Шар  $A_rB_s$  росте, оскільки атоми  $B$  дифундують крізь його товщу і реагують з  $A_pB_q$  на межі 2 (рис.5) відповідно до рівняння (28). Товщина цього шару збільшується також в результаті дифузії атомів  $A$  від межі 2 до межі 3, де вони вступають в реакцію (28) з атомами  $B$ .

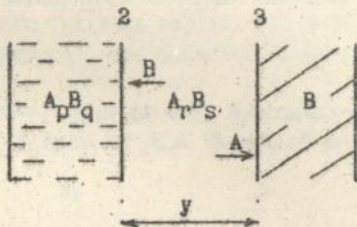


Рис.5. Схема росту шару  $A_rB_s$  між  $A_pB_q$  та  $B$ .

На межі 3 в системах  $A-A_rB_s-B$  та  $A_pB_q-A_rB_s-B$  протікає одна і

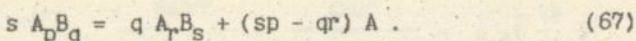
та ж реакція (29). Реакції на межі 2 в цих системах різні. Крім того, в системі  $A_{p,q}B_s - A_rB_s - B$  шар  $A_{p,q}B_s$  є джерелом атомів А для реакції (29). Позаяк вміст А в  $A_{p,q}B_s$  не може змінюватися довільно, фаза  $A_{p,q}B_s$  стає нестійкою при перебігу цієї реакції і тому повинна частково перетворитися в іншу фазу даної багатофазної подвійної системи.

Розглянемо більш простий приклад росту шару АВ між  $A_2B$  і В. Втрачаючи один атом А (котрий потім дифундує крізь шар АВ і реагує з речовиною В, утворюючи "молекулу" АВ на межі розділу АВ-В), "молекула"  $A_2B$  перетворюється в "молекулу" АВ на межі розділу  $A_2B-AB$ :



Легко помітити, що швидкість росту шару АВ в системі  $A_2B-AB-В$  вдвічі більша від швидкості його росту в системі А-АВ-В.

Найбільш ймовірним є перетворення, при якому вихідна фаза  $A_{p,q}B_s$  втрачає найменше атомів і таким чином перетворюється на сусідню фазу  $A_rB_s$  відповідно до діаграми стану подвійної системи А-В:



Отже, в результаті взаємодії фаз  $A_{p,q}B_s$ ,  $A_rB_s$  та В 1) межа розділу 2 зміщується вліво (див. рис.5) внаслідок реакції (28), 2) межа 3 рухається вправо за рахунок реакції (29), 3) межа 2 додатково зміщується вліво при фазовому перетворенні (реакція (67)). Зрозуміло, що швидкості двох останніх зміщень взаємозв'язані. Щоб знайти взаємозв'язок між ними, розглянемо випадок росту шару  $A_rB_s$  в реакційній парі  $A_{p,q}B_s - В$  внаслідок дифузії лише одного компонента А.

Приріст шару  $A_rB_s$  біля межі 3  $dy_{A3}$  по реакції (29) за час  $dt$  складає  $(k_{OA3}/(1 + k_{OA3}/k_{IA3})) dt$ . За цей же час товщина шару  $A_{p,q}B_s$  збільшиться ще на  $dy_{A2}$  біля межі 2, що зумовлено фазовим перетворенням  $A_{p,q}B_s$  в  $A_rB_s$  (реакція (67)). Величини  $dy_{A2}$  і  $dy_{A3}$  прямо пропорціональні:

$$dy_{A2} = \alpha dy_{A3}. \quad (68)$$

В реакцію (29) на межі 3 вступає  $r$  атомів А. Втрата ж  $s$  "молекул"  $A_{p,q}B_s$   $(sp - qr)$  атомів А дає  $q$  "молекул"  $A_rB_s$  на межі 2 (реакція (67)). Склавши пропорцію

$$\frac{\alpha}{q} = \frac{r}{sp - qr}. \quad (69)$$

знайдемо

$$\alpha = \frac{1}{\beta - 1} \quad (70)$$

де  $\beta = sp/qr$ . Завжди  $sp > qr$ .

Загальне збільшення товщини шару  $A_r B_s$ , зумовлене реакційною дифузійною атомів А та фазовим перетворенням  $A_p B_q$  в  $A_r B_s$  під впливом цієї реакційної дифузії, складає

$$dy_A = dy_{A2} + dy_{A3} = \frac{\beta}{\beta - 1} dy_{A3} \quad (71)$$

Отже,

$$\left( \frac{dy_A}{dt} \right)_{A_p B_q - B} = \frac{\beta}{\beta - 1} \left( \frac{k_{OA3}}{1 + \frac{k_{OA3} y}{k_{1A3}}} \right) \quad (72)$$

Таким чином,

$$\left( \frac{dy_A}{dt} \right)_{A_p B_q - B} : \left( \frac{dy_A}{dt} \right)_{A - B} = \frac{\beta}{\beta - 1} \quad (73)$$

Видно, що відношення швидкості росту шару  $A_r B_s$  в системі  $A_p B_q - A_r B_s - B$  до швидкості його росту в системі  $A - A_r B_s - B$  залежить тільки від стехіометрії сполук  $A_p B_q$  та  $A_r B_s$ . В першій системі швидкість росту шару  $A_r B_s$  завжди більша, ніж в другій, бо  $\beta > 1$ . Чим ближчим є склад  $A_p B_q$  до складу  $A_r B_s$  ( $\beta \rightarrow 1$ ), тим більша різниця цих швидкостей.

Підкреслимо, що хоча дифундує лише один компонент А, товщина шару  $A_r B_s$  збільшується на обох його межах з фазами  $A_p B_q$  та В, тобто може скластися враження, нібито обидва компоненти А та В дифундують одночасно. Це треба мати на увазі при визначенні внесків компонентів у процес росту шару хімічної сполуки в реакційних парах  $A_p B_q - B$ .

Оскільки механізми утворення шару  $A_r B_s$  на межах розділу  $A_p B_q - A_r B_s$  та  $A_r B_s - B$  в системі  $A_p B_q - A_r B_s - B$  відрізняються, цей шар матиме дуплексну (подвійну) структуру, тобто виглядатиме як шари двох різних хімічних сполук. Дві його частини можуть відрізнятися формою, розміром або орієнтацією зерен. Відношення їх товщин  $y_1/y_2$  дорівнює  $1/(\beta - 1)$ .

Якщо шар  $A_r B_s$  росте між  $A_p B_q$  та В за рахунок дифузії обох компонентів А та В, то швидкість його росту описується рівнянням

$$\left( \frac{dy}{dt} \right)_{A_p B_q - B} = \frac{\beta}{\beta - 1} \left( \frac{k_{OB2}''}{1 + \frac{k_{OB2}'' y}{k_{1B2}}} + \frac{k_{OA3}}{1 + \frac{k_{OA3} y}{k_{1A3}}} \right) \quad (74)$$

Швидкість утворення шару  $A_r B_s$  в системі  $A-A, B_S-A_1 B_n$  виражається аналогічним рівнянням

$$\left( \frac{dy}{dt} \right)_{A-A_1 B_n} = \frac{rn}{rn - ls} \left( \frac{k_{OB2}}{1 + \frac{k_{OB2} y}{k_{1B2}}} + \frac{k''_{OA3}}{1 + \frac{k''_{OA3} y}{k'_{1A3}}} \right). \quad (75)$$

Між системами  $A_r B_q - A_r B_s - B$  та  $A-A, B_S - A_1 B_n$  нема принципової різниці.

### 2.5.3. Ріст шару $A_r B_s$ між $A_r B_q$ та $A_1 B_n$

На межі 2 (рис.6) протікає реакція (28). Фаза  $A_1 B_n$  є джерелом атомів В для цієї реакції. Тому під впливом реакційної дифузії атомів В фаза  $A_1 B_n$  частково перетворюється у фазу  $A_r B_s$ :

$$r A_1 B_n = l A_r B_s + (rn - ls) B. \quad (76)$$

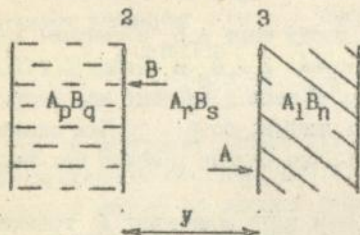


Рис.6. Ріст шару  $A_r B_s$  між  $A_r B_q$  та  $A_1 B_n$ .

Товщина шару  $A_r B_s$  біля межі 2 збільшується зі швидкістю

$$\frac{dy_{B2}}{dt} = \frac{sp}{sp - qr} \left( \frac{k''_{OB2}}{1 + \frac{k''_{OB2} y}{k_{1B2}}} \right). \quad (77)$$

внаслідок реакції (28). Крім того, його товщина збільшується ще й біля межі 3 за рахунок реакції (76). Константа  $k_{1B2}$  характеризує реакцію (64), в якій бере участь  $s$  дифундуючих атомів В. Згідно рівнянню (76) при втраті вихідною фазою  $A_1 B_n$   $(rn - ls)$  атомів В утворюється  $l$  "молекул"  $A_r B_s$ . Отже, швидкість росту шару  $A_r B_s$  біля межі 3 дорівнює

$$\frac{dy_{B3}}{dt} = \frac{ls}{rn - ls} \left( \frac{k''_{OB2}}{1 + \frac{k''_{OB2} y}{k_{1B2}}} \right). \quad (78)$$

Отже, якщо крізь шар  $A_rB_s$  дифундує лише компонент В, то швидкість його росту в реакційній парі  $A_pB_q-A_lB_n$  складає

$$\left(\frac{dy_B}{dt}\right)_{A_pB_q-A_lB_n} = \frac{rs(pn - ql)}{(sp - qr)(rn - ls)} \left( \frac{k''_{OB2}}{1 + \frac{k''_{OB2} y}{k_{1B2}}} \right). \quad (79)$$

Це рівняння є сумою рівнянь (77) та (78). Знов-таки дифундує тільки один компонент В, але приріст шару  $A_rB_s$  має місце на обох його межах розділу з сусідніми фазами.

На межі 3 протікає ще й реакція (58) між дифундуючими крізь шар  $A_rB_s$  атомами А та сполукою  $A_lB_n$ . Одночасно під впливом їх дифузії частина фази  $A_pB_q$  перетворюється на межі 2 у фазу  $A_rB_s$  (реакція (67)). Швидкість росту шару  $A_rB_s$  біля межі 3 виражається рівнянням

$$\frac{dy_{A3}}{dt} = \frac{rn}{rn - ls} \left( \frac{k''_{OA3}}{1 + \frac{k''_{OA3} y}{k_{1A3}}} \right), \quad (80)$$

а біля межі 2 - рівнянням

$$\frac{dy_{A2}}{dt} = \frac{qr}{sp - qr} \left( \frac{k''_{OA3}}{1 + \frac{k''_{OA3} y}{k_{1A3}}} \right). \quad (81)$$

Таким чином, якщо крізь шар  $A_rB_s$  дифундує лише компонент А, то швидкість його росту в реакційній парі  $A_pB_q-A_rB_s$  становить

$$\left(\frac{dy_A}{dt}\right)_{A_pB_q-A_rB_s} = \frac{rs(pn - ql)}{(sp - qr)(rn - ls)} \left( \frac{k''_{OA3}}{1 + \frac{k''_{OA3} y}{k_{1A3}}} \right). \quad (82)$$

Склавши рівняння (79) та (82), знайдемо вираз для швидкості росту шару  $A_rB_s$  між  $A_pB_q$  та  $A_rB_s$  у загальному випадку дифузії обох компонентів:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{A_pB_q-A_rB_n} = \frac{rs(pn - ql)}{(sp - qr)(rn - ls)} \left( \frac{k''_{OB2}}{1 + \frac{k''_{OB2} y}{k_{1B2}}} + \frac{k''_{OA3}}{1 + \frac{k''_{OA3} y}{k_{1A3}}} \right). \quad (83)$$

2.5.4. Передбачення швидкості росту шару  $A_r B_s$

Спочатку ( $k_0 \ll k_1/y$ ) ріст шару  $A_r B_s$  лінійний в усіх реакційних парах:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{A-B} = k_{OB2} + k_{OA3}, \quad (84)$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{A-A_1 B_n} = \frac{rn}{rn - ls} (k_{OB2} + k_{OA3}), \quad (85)$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{A_{p,q} B - B} = \frac{sp}{sp - qr} (k_{OB2} + k_{OA3}), \quad (86)$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{A_{p,q} B - A_1 B_n} = \frac{rs (pn - ql)}{(sp - qr) (rn - ls)} (k_{OB2} + k_{OA3}). \quad (87)$$

Якщо в фазі  $A_r B_s$  дифундує лише елемент В, то відношення швидкостей росту шару  $A_r B_s$  в реакційних парах  $A-A_1 B_n$  і  $A-B$  дорівнює  $rn/(rn - ls)$ , тоді як відношення швидкостей його росту в парах  $A_{p,q} B - A_1 B_n$  та  $A_{p,q} B - B$  становить  $r (pn - ql) : p (rn - ls)$ . Отже, знаючи швидкість росту шару  $A_r B_s$  в одній парі, можна точно обчислити швидкість його росту в іншій.

Якщо ж дифундує лише елемент А, то відношення швидкостей росту шару  $A_r B_s$  в реакційних парах  $A_{p,q} B - B$  та  $A-B$  дорівнює  $sp/(sp - qr)$ , а в парах  $A_{p,q} B - A_1 B_n$  та  $A-A_1 B_n$  -  $s (pn - ql) : n (sp - qr)$ .

Ще більшими є можливості щодо передбачення швидкості росту шару  $A_r B_s$  на дифузійній стадії ( $k_0 \gg k_1/y$ ). Дійсно, параболічний ріст шару  $A_r B_s$  описується рівняннями:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{A-B} = \frac{k_{1B2} + k_{1A3}}{y} \quad (88)$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{A-A_1 B_n} = \frac{rn}{rn - ls} \left(\frac{k_{1B2} + k_{1A3}}{y}\right), \quad (89)$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{A_{p,q} B - B} = \frac{sp}{sp - qr} \left(\frac{k_{1B2} + k_{1A3}}{y}\right), \quad (90)$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{A_{p,q} B - A_1 B_n} = \frac{rs (pn - ql)}{(sp - qr) (rn - ls)} \left(\frac{k_{1B2} + k_{1A3}}{y}\right). \quad (91)$$

Видно, що знаючи швидкість дифузійного росту шару  $A_r B_s$  в одній з пар, можна обчислити швидкість його росту в будь-якій іншій що дозволяє значно скоротити обсяг експериментальних досліджень.

Величини відношень швидкостей росту шару однієї в тієї ж сполуки в різних реакційних парах, що випливають із запропонованих рівнянь, співпадають з дослідними значеннями. Наприклад, відношення швидкості дифузійного росту шару  $\text{Co}_2\text{Si}$  в системі  $\text{Co}-\text{Co}_2\text{Si}-\text{CoSi}$  до швидкості його дифузійного росту в системі  $\text{Co}-\text{Co}_2\text{Si}-\text{Si}$  повинно дорівнювати 2. Таку ж величину цього відношення знайшли дослідним шляхом К.Н.Ту, Дж.Оттавіані, Р.Д.Томпсон та Дж.В.Мейер (K.N.Tu, G.Ottaviani, R.D.Tompson, J.W.Mayer, Thermal stability and growth kinetics of  $\text{Co}_2\text{Si}$  and  $\text{CoSi}$  in thin-film reaction // J.Appl.Phys.-1982.- 53, №6.- P.4406-4410).

Відзначимо, що теорія К.Вагнера (Wagner C., The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems // Acta Metall.-1969.- 17, №2.- P.99-107) дає ту ж величину відношення швидкостей дифузійного росту шару  $A_rB_s$  в парах  $A-B$ ,  $A_pB_q-B$ ,  $A-A_1B_n$  та  $A_pB_q-A_1B_n$ , що і рівняння (88)-(91). Однак, "дифузійна" теорія К.Вагнера не може бути застосована на лінійній стадії росту шару хімічної сполуки (для неї ця стадія не існує взагалі), тоді як запропонована фізико-хімічна теорія дозволяє не лише якісно пояснити факт існування лінійної залежності товщин шарів від часу, але й у певних випадках провести кількісний розрахунок співвідношення швидкостей росту одного й того ж шару в різних реакційних парах.

### 3. ВИСНОВКИ

1. З фізико-хімічної точки зору послідовне, а не одночасне, утворення шарів хімічних сполук багатофазної подвійної системи  $A-B$  є більш ймовірним.
2. Черговість їх появи в конкретній реакційній парі поки що не можна передбачити теоретично.
3. Основна причина відсутності частини термодинамічно стабільних за даних умов сполук в реакційній парі  $A-B$  криється в кінетиці перебігу хімічних реакцій на межах розділу реагуючих фаз.
4. Ріст шару однієї сполуки спочатку лінійний, а потім параболічний, хоча в деяких системах область лінійного росту може бути дуже вузькою, особливо при високих температурах, і тому її нелегко дослідити експериментально.
5. Існує два критичних значення товщини шару будь-якої сполуки: одне відносно атомів  $A$ , а інше відносно атомів  $B$ . Кожне з цих

значень розділяє залежність товщини шару хімічної сполуки від часу на дві області: кінетичну та дифузійну по компоненту А або В.

6. В більшості багатофазних подвійних систем шар сполуки, що утворився першим, повинен досягти певної мінімально необхідної товщини, перш ніж зможе рости шар другої сполуки. Це теж зумовлено суто кінетичними причинами.

7. В умовах дифузійного контролю в реакційній парі А-В одночасно можуть рости шари щонайбільше двох хімічних сполук. Шар, що межує з речовиною А або збагаченою компонентом А фазою, росте за рахунок дифузії лише атомів А. Шар же, який межує з речовиною В або збагаченою компонентом В фазою, росте за рахунок дифузії тільки атомів В. Приріст обох шарів відбувається на їх спільній межі розділу. Всі інші сполуки даної багатофазної подвійної системи є кінетично нестабільними. Шари цих сполук не утворюються доти, поки не вичерпається принаймні одна з вихідних речовин.

8. Відношення швидкостей параболічного росту шару однієї з тієї ж хімічної сполуки в різних реакційних парах, що складаються з елементів А і В та їх сполук, можна точно передбачити, знаючи лише стехіометрію сполук. В цьому випадку теорія К.Вагнера і фізико-хімічний підхід дають однакові результати, які співпадають з наявними дослідними даними. Фізико-хімічний підхід дозволяє також зробити певні передбачення і на лінійній стадії росту шару, тоді як в рамках теорії К.Вагнера лінійний ріст не знаходить ніякого (навіть якісного) пояснення.

9. Швидкість росту шару хімічної сполуки в реакційних парах, що складаються з одного з елементів (А або В) та іншої сполуки або з двох сполук тієї ж подвійної системи, перевищує швидкість його росту в парі А-В. Чим ближчі хімічні склади реагуючих фаз, тим більша швидкість росту шару в порівнянні з парою А-В.

10. Якщо сполука утворюється в умовах одночасного розчинення в рідкій фазі (або випаровування у газову фазу), її шар не росте на межі розділу А-В доти, поки швидкість розчинення (або випаровування) не стане рівною швидкості хімічних перетворень, які мають місце на цій межі. Запропоновані рівняння дають змогу оцінити, наприклад, товщину шару інтерметалідів, який виросте за даних умов при зварюванні або паянні металів.

11. При значній розчинності твердої речовини А в рідкій В пошук так званих законів росту шару хімічної сполуки шляхом матема-

тичної обробки дослідних даних з формальним використанням параболічної, лінійної, логарифмічної чи іншої залежності - марна справа. Кожен з таких "законів" справедливий лише за даних умов розчинення, досить трохи змінити ці умови, як зміниться і сам "закон".

ПЕРЕЛІК ІНШИХ ДРУКОВАНИХ ПРАЦЬ АВТОРА, В ЯКИХ ВИКЛАДЕНО  
СУТЬ ДОСЛІДЖЕННЯ

1. Дыбков В.И., Выявление микроструктуры переходной зоны в биметаллах и металлических композиционных материалах электрохимическим способом // Порошк.металлургия.- 1980.- №3.- С.54-57.
2. Дыбков В.И., Кинетика роста слоя интерметаллического соединения на границе раздела твердого и жидкого металлов // Журн.физ.химии.- 1981.- 55, №10.- С.2637-2639.
3. Дыбков В.И., Высокотемпературное взаимодействие металлов с газом. I-Образование слоев химических соединений на границе раздела металл - газ. Кинетика роста однофазного слоя // Порошк.металлургия.- 1982.- №7.- С.52-58.
4. Дыбков В.И., Высокотемпературное взаимодействие металлов с газом. II-Кинетика роста многофазных слоев химических соединений на границе раздела металл - газ // Порошк.металлургия.- 1982.- №8.- С.47-54.
5. Дыбков В.И., Рост слоев химических соединений в двойных гетерогенных системах.- Киев, 1984, 52 с.- (Препр./АН УССР, Ин-т проблем материаловедения; №16).
6. Dybkov V.I., Growth of chemical compound layers in composite materials // Materials Letters.- 1985.-3, №7,8.- P.278-281.
7. Дыбков В.И., Влияние составов исходных фаз на скорость роста слоя химического соединения. I-Рост слоя соединения  $A_rB_s$  на границе раздела  $A_pB_q$ -B // Журн.физ.химии.- 1985.- 59, №12.- С.3075-3078.
8. Дыбков В.И., Влияние составов исходных фаз на скорость роста слоя химического соединения. II-Рост слоя соединения  $A_rB_s$  на границе раздела  $A_pB_q$ - $A_1B_n$  // Журн.физ.химии.- 1985.- 59, №11.-С.2857-2859.
9. Dybkov V.I., Solid state growth kinetics of the same chemical compound layer in various diffusion couples // J.Phys.Chem.Solids.- 1986.- 47, №8.- P.735-740.
10. Dybkov V.I., Reaction diffusion in heterogeneous binary systems. Part 1 - Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances: one compound layer // J.Mater.Sci.- 1986.- 21, №9.- P.3078-3084.
11. Dybkov V.I., Reaction diffusion in heterogeneous binary systems. Part 2 - Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances: two compound layers // J.Mater.Sci.- 1986.- 21, №9.- P.3085-3090.

12. Дыбков В.И., Рост слоев интерметаллидов на границе раздела нержавеющей стали 12X18Н10Т и жидкого алюминия // Порошк.металлургия.- 1986.- №12.- С.44-49.
13. Dybkov V.I., Reaction diffusion in heterogeneous binary systems. Part 3 - Multiphase growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances // J.Mater.Sci.- 1987.- 22, №12.- P.4233-4239.
14. Дыбков В.И., Определение кинетических констант реакционной диффузии в двойных системах // Порошк.металлургия.- 1990.- №1.- С.66-71.
15. Дыбков В.И., Анализ механизма роста слоев силицидов и станидов в различных реакционных парах // Силициды и их применение в технике.- Киев: ИПМ АН УССР, 1990.- С.18-24.
16. Дыбков В.И., Взаимодействие нержавеющей стали с алюминием в композиционных материалах // Тез.докл.международной конф.по композициям (г.Москва, 14-16 ноября 1990г.).- Москва: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1990.- С.255-256.
17. Dybkov V. I., Interaction of 18Cr-10Ni stainless steel with liquid aluminium // J.Mater.Sci.- 1990.- 25, №8.- P.3615-3633.
18. Dybkov V.I., Evaluation of reaction kinetics in planar couples // J.Mater.Sci.Lett.- 1990.- 9, №12.- P.1459-1462.
19. Дыбков В.И., Диаграмма состояния и реакционная диффузия в двойной гетерогенной системе // Диаграммы состояния в материаловедении.- Киев: ИПМ АН УССР, 1991.- С.24-35.
20. Dybkov V.I., Growth kinetics of silicide layers: A physico-chemical viewpoint // J.Phys.Chem.Solids.- 1992.- 53, №5.- P.703-712.
21. Дыбков В.И., Кинетика твердофазного роста слоя химического соединения в различных реакционных парах двойной многофазной системы // Тез.докл.ХI совещания по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (г.Минск, 23-26 июня 1992г.).- Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1992.- С.144-146.
22. Dybkov V.I., Solubility and dissolution kinetics of Fe-Ni alloys in molten aluminium // Abstr.Intern.Symposium on Solubility Phenomena (Moscow, 8-10 July 1992).- Moscow: Kurnakov Inst.of General and Inorganic Chemistry, 1992.- P.67.
23. Dybkov V.I., Phase stability during growth of compound layers // Abstr.Intern.Meeting on Reactive Phase Formation at Interfaces and Diffusion Processes (Aussais, France, 21-28 May 1993).- Gif-sur-Yvette: C.E.Saclay, 1993.- p.24.

В. Дыбков

Підл.до друку 1.06.94. Формат 60x84/16. Друк офс. Папір офс.  
Умовн.друк.арк. 2,0. Умовн.фарбовідб. 2,1. Обл.вид.зрк. 2,0.  
Тираж 100 прим. Замовлення 1091.

Ротапринт ВО "Окстар", 254072 Київ, вул.В.Хвойка, 17.

Aug 30 1909

508853

AB 30.756

**AB 30.756**

2017