

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

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

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

Одержано редакцією 15/07/2013

Прийнято до друку 01/08/2013

УДК 539.219.3

PACS 66.30.Ny

Ю.О. Ляшенко

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

У роботі розглянуто кінетичний та термодинамічний критерії пригнічення росту бінарних фаз в дифузійній зоні між чистими компонентами. Кінетичний критерій оснований на рівняннях балансу потоків компонентів. Термодинамічний критерій оснований на використанні принципу максимальності швидкості вивільнення вільної енергії. На прикладі системи Ni-Si показано, що термодинамічний критерій приводить до більших значень критичної товщини фази, що пригнічує ріст досліджуваної фази. Результати розрахунків для системи Ni-Si на основі термодинамічного критерію вказують на те, що на початковій стадії дифузійної взаємодії вигідним є ріст фази Ni₂Si. Використання розробленого модельного підходу для системи Co-Si вказує на приблизно однакову вигідність росту або фази Co Si або двох фаз Co₂Si + Co Si в дифузійній зоні на початковій стадії дифузійної взаємодії. Результати розрахунків відповідають експериментальним даним.

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

Вступ

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

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

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

Критерій вибору першої фази за реакційної дифузії

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

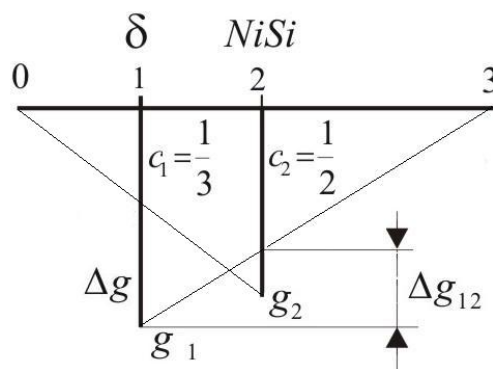


Рис. 1. Схема фазоутворення і стимули реакції.

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

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

Умови росту фази 1 і пригнічення фази 2 мають вигляд:

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

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

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

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

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

$$-\left(\frac{dG}{dt}\right)^* = \Delta g_{01} \left(\frac{d\Delta X_1}{dt}\right)^* + \Delta g_{23} \left(\frac{d\Delta X_2}{dt}\right)^* =$$

$$= \frac{\Delta g_{01}}{c_2 - c_1} \left[\left(\frac{c_2 \bar{D}_1 \Delta c_1^*}{\Delta X_1} - \frac{\bar{D}_1 \Delta c_2^*}{l_{cr}} \right) + (1 - \lambda) \left(-\frac{\bar{D}_1 \Delta c_1^*}{\Delta X_1} + \frac{1 - c_1}{1 - c_2} \frac{\bar{D}_2 \Delta c_2^*}{l_{cr}} \right) \right]. \quad (9)$$

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

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

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

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

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

$$\Delta X_1 \left| \frac{dG}{dt} \right. = \frac{\bar{D}_1^* (1-c_2) \left((c_2-c_1)^2 - (1-c_1)^2 (c_2 - (1-\lambda)c_1)^2 \right)}{\bar{D}_2^* c_1 c_2 (1-c_1) (c_2-c_1 - (1-c_1)\lambda)^2} l_{cr}. \quad (12)$$

Результати

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

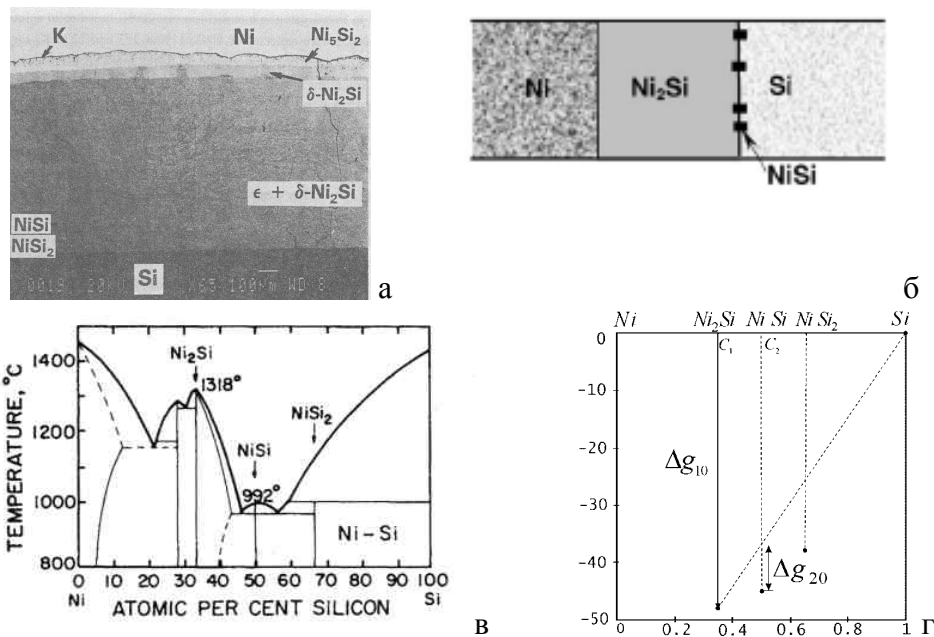


Рис. 2. (а) – зображення зони росту фаз у системі NiSi [7]; (б) – схема фазоутворення; (в) – діаграма стану NiSi [7]; (г) – термодинамічні стимули реакції.

Таблиця 1

Параметри системи Ni-Si [7]

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

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

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

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

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

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

Таблиця 2

Розраховані швидкості вивільнення вільної енергії в системі Ni-Si

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

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

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

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

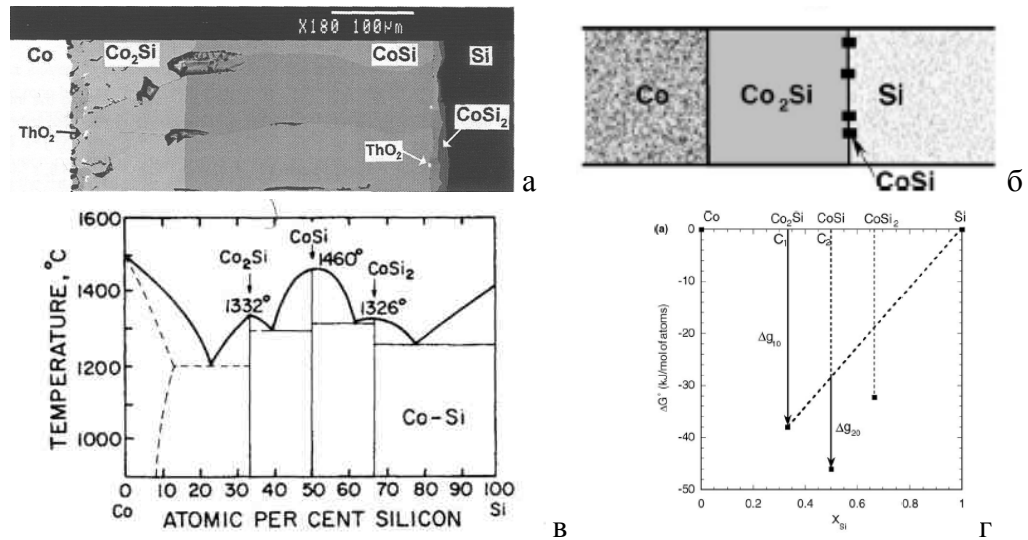


Рис. 3. (а) – зображення зони росту фаз у системі CoSi [12]; (б) – схема фазоутворення; (в) – діаграма стану CoSi [12]; (г) – термодинамічні стимули реакції.

Таблиця 3

Параметри системи Co-Si [12, 13]

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

Таблиця 4

Розраховані швидкості пониження вільної енергії в системі Co-Si

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

Висновки

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

В додатковому аналізі початкового росту одної фази або одночасного росту двох фаз встановлено, що для системи Ni-Si вигідним є ріст одної фази Ni_2Si , а не інших фаз чи їх подвійних комбінацій, що відповідає експериментальним дослідженням [7]. Розрахунки для системи Co-Si вказують на приблизно однакову вигідність росту або фази $CoSi$ або двох фаз $Co_2Si + CoSi$ в дифузійній зоні на початковій стадії дифузійної взаємодії. Результати експериментальних досліджень [12] системи $CoSi$ якраз вказують на одночасний ріст двох фаз $Co_2Si + CoSi$.

Подяки

Автор вдячний проф. А.М. Гусаку за обговорення результатів роботи.
Робота підтримана Міністерством освіти і науки України.

Література

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

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

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

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

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

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