

**М. Ф. Григоренко, Н. Ю. Таранець, В. В. Полуянська,  
Є. П. Черніговцев, Ю. В. Найдіч\***

## **ЗМОЧУВАННЯ, КОНТАКТНА ВЗАЄМОДІЯ ТА КІНЕТИКА РОЗТІКАННЯ АДГЕЗІЙНО-АКТИВНИХ СПЛАВІВ ПО ПОВЕРХНЯХ НІТРИДОАЛЮМІНІЄВОЇ КЕРАМІКИ**

Досліджено змочування, контактна взаємодія та кінетика “повільного” і “надшвидкого” розтікання адгезійно-активних розплавів Cu—Ag—Ti та Cu—Sn—Ti по поверхнях нітридоалюмінієвої кераміки та проведено порівняння отриманих даних, зокрема часу розтікання і ступеня змочування для розплавів з різним вмістом титану.

*Ключові слова:* змочування, контактна взаємодія, кінетика розтікання, нітридоалюмінієва кераміка, адгезійно-активний сплав, профільна кінозйомка.

### **Вступ**

Нітридоалюмінієва кераміка (AlN) у сполученні з металами широко використовується як електроізолюючий та субстратний матеріал, зокрема, для інтегральних мікросхем, тепловідводів і таке інше. Галузі застосування подібних матеріалів залежать у значній мірі від можливості одержання високоміцного та надійного з'єднання між нітридом алюмінію та металом. На сьогоднішній час найбільш надійним та технологічним способом з'єднання AlN з металами є реакційна пайка за допомогою адгезійно-активних сплавів, зокрема сплавів, що містять титан.

У технології виготовлення з'єднань метал—кераміка дуже важливим є забезпечення адекватного змочування даного керамічного матеріалу рідким металом та утворення міцного зв'язку між окремими елементами системи. Цього можна досягти, контролюючи та оптимізуючи часові та температурні параметри процесу з'єднання, що зазвичай реалізується відповідним дозуванням адгезійно-активних компонентів припійного сплаву. Найбільш поширеними адгезійно-активними сплавами, що використовуються в якості припоїв, є сплави на основі міді та срібла з добавками олова та титану.

Згідно з літературними даними, наприклад [1, 2], відомо, що розплави з невисоким вмістом титану (~3—5% (ат.)) добре змочують нітридоалюмінієву кераміку (крайові кути змочування складають менше 50°) при часі досягнення кінцевого крайового кута 10—20 хв. Наскільки відомо авторам, дані щодо змочування AlN кераміки металічними розплавами з великим вмістом титану (більше приблизно 15% (ат.)) в

---

\* М. Ф. Григоренко — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ; Н. Ю. Таранець — кандидат хімічних наук, науковий співробітник цієї ж установи; В. В. Полуянська — науковий співробітник цієї ж установи; Є. П. Черніговцев — молодший науковий співробітник цієї ж установи; Ю. В. Найдіч — академік НАН України, доктор технічних наук, професор, завідувачий відділом цієї ж установи.

літературі відсутні. Хоча відомо, що збільшення концентрації титану в розплавах може суттєво скоротити час досягнення кінцевого крайового кута, тобто прискорити розтікання розплаву і, отже, скоротити час, необхідний для паяння. Як показали наші попередні дослідження [3—6], процеси швидкого та надшвидкого розтікання розплавів з високим вмістом титану по поверхнях таких керамічних матеріалів, як склоуглець, сапфір, нітрид бору та нітрид кремнію, можуть здійснюватись за час, який складає від приблизно  $1 \cdot 10^{-3}$  с (на першій стадії розтікання) до кількох секунд (до кінцевого кута змочування). Являє інтерес розповсюдити подібні дослідження і на кераміку на основі нітриду алюмінію, що до цього часу не було зроблено, і порівняти отримані дані з результатами змочування та “повільного” розтікання адгезійно-активних розплавів з низьким вмістом титану.

Отже, метою даної роботи було дослідження змочування, контактної взаємодії та кінетики “повільного” і “надшвидкого” розтікання адгезійно-активних розплавів Cu—Ag—Ti та Cu—Sn—Ti по поверхнях зразків, виготовлених із нітридоалюмінієвої кераміки того самого типу, та порівняння отриманих даних, зокрема часу розтікання та ступеню змочування для розплавів з різним вмістом титану.

### *Методика проведення експериментів*

Експерименти по вивченню змочування та кінетики розтікання проводили на полікристалічних зразках нітридоалюмінієвої кераміки, отриманих методом лиття термопластичних мас з наступним видаленням зв'язувальної речовини та спіканням в середовищі азоту. Загальна поруватість зразків складала ~15% (на відміну від безпористих зразків, досліджених у роботі [1]). Досліджувані підкладки — пластинки нітриду алюмінію (AlN) — шліфували та полірували алмазними порошками. Для дослідів використовували метали високої чистоти, переплавлені у вакуумі. Маса крапель складала від ~0,04 до 0,2 г.

Вивчали наступні хімічно та адгезійно-активні сплави: в режимі “повільної кінетики” — 37Cu—58Ag—5Ti та 46Cu—51Ag—3Ti (% (ат.))\*; у режимі “швидкісної кінетики” — 46Cu—4Sn—50Ti.

Змочуваність та розтікання досліджували у вакуумі  $(2-4) \cdot 10^{-3}$  Па в інтервалі температур 800—1000 °С з використанням устаткування, що було розроблене раніше [7—9]. Точність вимірювання крайових кутів складала  $\pm 2^\circ$ .

Вимірювання крайових кутів у режимі “повільної кінетики” проводили за методом лежачої краплі фотооптичним способом протягом ізотермічних витримок при температурах 810, 900 та 950 °С. Крайові кути та базовий діаметр крапель вимірювали одночасно, щоб упевнитись, що вимірний крайовий кут є крайовим кутом натікання. Крайовий кут розглядали як кінцевий, якщо його величина не змінювалась більше ніж на  $1-2^\circ$  протягом 20 хв і діаметр краплі при цьому не змінювався.

У випадках дослідження “швидкісної кінетики” (для сплаву з великим вмістом титану) краплі вивчаємих сплавів плавили та формували *in situ* на

---

\* Тут і далі склади сплавів наведені у % (ат.).

інертних підкладках (що не змочуються та не взаємодіють із даним сплавом) із фториду кальцію і при досягненні потрібної температури досліджувану пластинку приводили у контакт з верхівкою краплі. Процеси перетікання та розтікання розплаву фіксували на плівку. Експерименти здійснювали з використанням профільної високошвидкісної кінозйомки (до 5000 кадр/с) (більш детально методика експериментів та кінозйомки описана у попередніх роботах, наприклад [3—5]).

Після експериментів деякі зразки із застиглими краплями розрізали уздовж площини, перпендикулярної до площини розтікання, та досліджували методом скануючої електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу JEOL-6400.

### *Результати досліджень та їх обговорення*

Часові залежності крайових кутів для сплавів 37Cu—58Ag—5Ti та 46Cu—51Ag—3Ti при різних температурах наведені на рис. 1 і можуть слугувати прикладом “повільної кінетики” розтікання та змочування.

Як видно із ізотерм змочування (рис. 1), обидва зазначені сплави добре змочують AlN при всіх досліджених температурах. Контактний кут знижується зі зростанням температури. Сплав з більшим вмістом титану змочує кераміку краще при всіх температурах. Обидва сплави виявляють повільну часову залежність крайового кута при 810 °C (середня швидкість змочування складає  $3 \cdot 10^{-2}$  град/с), її відсутність при 900 °C та незначне покращення змочування з часом при 950 °C. Найкраще змочування, як і очікували, спостерігали при 950 °C; величини кінцевих крайових кутів при 950 °C складала для двох зазначених сплавів 29 та 57° відповідно. Зазначимо, що отримані величини крайових кутів вищі, ніж для безпористих зразків [1], що узгоджується з даними [7].

Зміни у часі динамічних контактних кутів для системи (Cu—Sn—Ti)—нітрид алюмінію наведені на рис. 2, а (криві 1, 2) і є прикладом “швидкісної кінетики” розтікання та змочування. Як видно на рисунку, досліджувана система з високим вмістом титану, як і раніше вивчені [3—5], характеризується достатньо підвищеною реакційністю зі швидким зниженням контактного кута на першій стадії після здійснення контакту і значно меншими швидкостями змочування на наступних стадіях процесу. Так, у системі (46Cu—4Sn—50Ti)—AlN при  $T = 1000$  °C величина  $\theta_t$  знижується до  $\sim 125^\circ$  приблизно за 0,1 с і наступне розтікання розплаву до кінцевого значення близько  $10\text{—}20^\circ$  (оцінене по холодному зразку) відбувається за  $\sim 5,5$  с (отримано екстраполяцією кривої 2 на рис. 2 на кінцевий кут змочування). Додамо, що збіг кривих 1, 2 для двох незалежних дослідів ілюструє добре відтворення результатів. Як показав проведений аналіз, контактні кути виявляють експоненціальний спад з часом. Швидкості змочування на швидкій стадії складають приблизно  $6,0 \cdot 10^2$  град/с.

Часові залежності радіуса плями змочування для розплаву 46Cu—4Sn—50Ti на підкладках нітриду алюмінію у процесі розтікання розплаву наведені на рис. 2, б. Визначені з цих залежностей початкові швидкості розтікання складають  $\sim 15$  см/с.

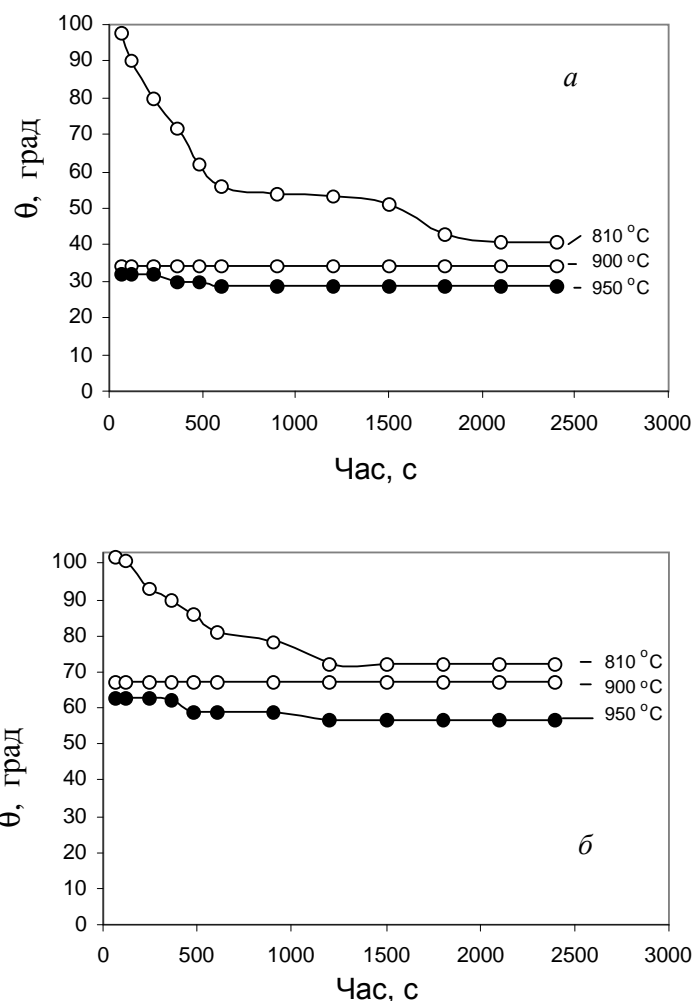


Рис. 1. Часові та температурні залежності крайових кутів змочування для сплавів 37Cu—58Ag—5Ti (а) та 46Cu—51Ag—3Ti (б) на підкладках із нітриду алюмінію

Fig. 1. Time and temperature dependencies for the contact angles of 37Cu—58Ag—5Ti (a) and 46Cu—51Ag—3Ti (b) melts on aluminium nitride supports

Типова мікроструктура та розподіл елементів (Ti, Al, Ag, Cu) в області міжфазової зони представлені для системи (37Cu—58Ag—5Ti)—AlN на рис. 3. Як видно, титан концентрується головним чином у реакційній зоні і є основним її компонентом. Також у реакційній зоні спостерігаються включення міді та срібла та знижена концентрація алюмінію. По своєму хімічному складу реакційна зона подібна до виявлених у роботах [1, 2]. Проте слід зазначити, що, на відміну від даних [1, 2], спостережувана у

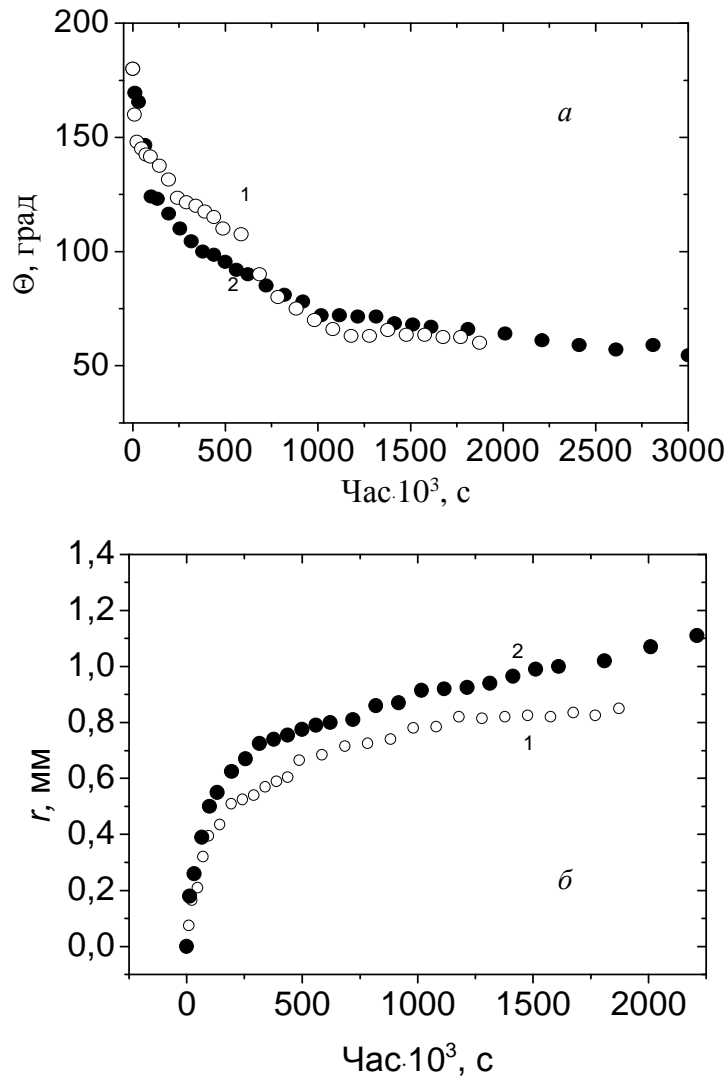


Рис. 2. Часові залежності контактного кута (а) та радіуса плями (б) змочування для розплаву 46Cu—4Sn—50Ti на підкладках з нітриду алюмінію: 1 —  $m = 0,062$  г,  $\nu = 1500$  кадр/с; 2 —  $m = 0,065$  г,  $\nu = 1300$  кадр/с.  $T = 1000$  °C

Fig. 2. A plot of wetting contact angle (a) and radius of wetting spot (b) vers. time for active melt 46Cu—4Sn—50Ti on aluminium nitride supports: 1 —  $m = 0,062$  g,  $\nu = 1500$  frames/s; 2 —  $m = 0,065$  g,  $\nu = 1300$  frames/s.  $T = 1000$  °C

даній роботі реакційна міжфазова зона не обмежується поверхнею кераміки. Розплав проникає в об'єм твердої фази через пори, де і реагує з

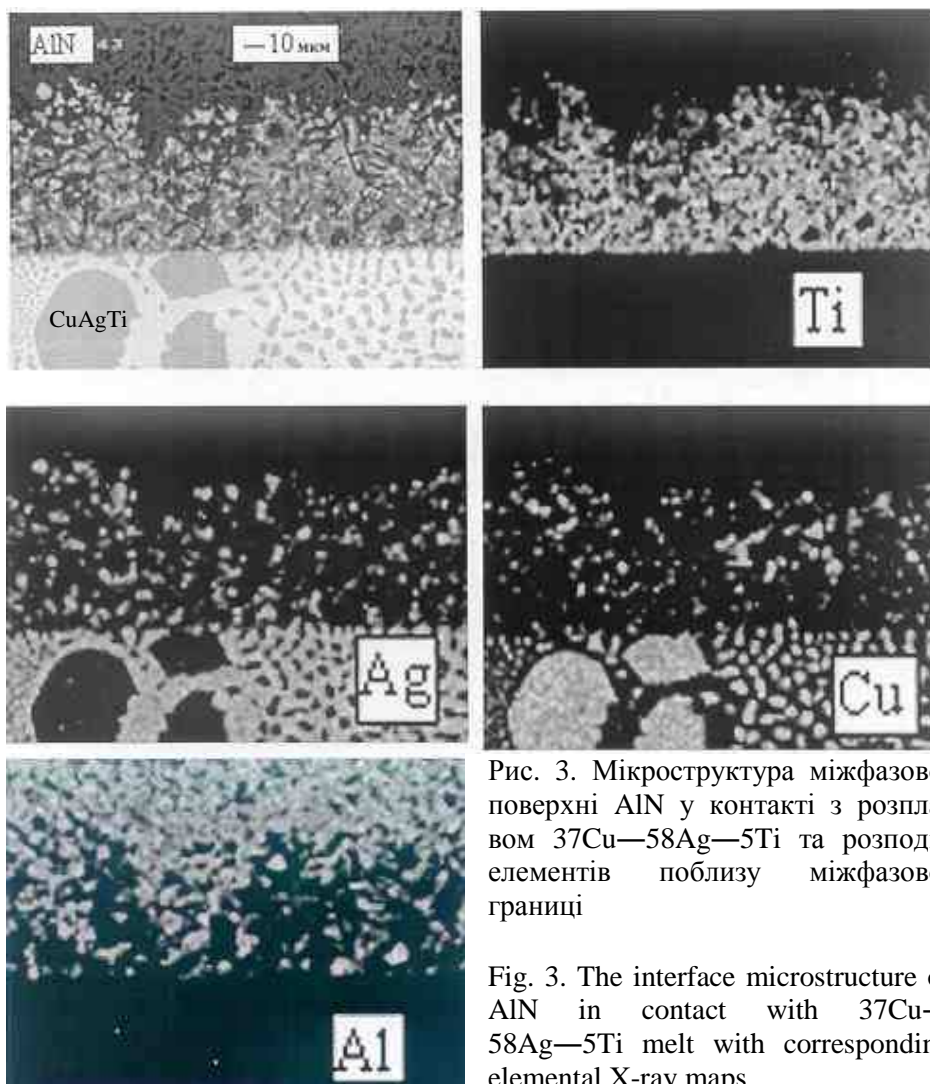


Рис. 3. Мікроструктура міжфазової поверхні AlN у контакті з розплавом 37Cu—58Ag—5Ti та розподіл елементів поблизу міжфазової границі

Fig. 3. The interface microstructure of AlN in contact with 37Cu—58Ag—5Ti melt with corresponding elemental X-ray maps

керамікою. Товщина утвореної реакційної зони складає близько 30 мкм (для безпористої кераміки вона дорівнює приблизно 5—10 мкм [1]).

Закономірності взаємодії нітриду алюмінію з металічними розплавами, що містять титан, визначаються, як відомо, природою сил зв'язку між титаном розплаву та азотом нітриду (високою хімічною спорідненістю титану до азоту). А саме, титан із рідкого розплаву взаємодіє з азотом підкладки з утворенням нітриду титану, що також підтверджується розподілом елементів поблизу міжфазової зони (рис. 3) та даними кількісного аналізу хімічного складу останньої [1]. Отже, низькі величини крайових кутів, що спостерігали у даній роботі, зумовлені, у першу чергу, присутністю у розплаві адгезійно-активного елементу титану. Кінцеві крайові кути досліджених розплавів закономірно знижуються зі збільшенням вмісту титану в розплаві від 29—57° для сплавів з 3—5% (ат.) Ti до 10—20° для сплавів з 50% (ат.) титану в розплаві.

При порівнянні двох типів досліджених систем (з великим та низьким вмістом титану) необхідно звернути увагу, крім зазначеного, на

кардинальну інтенсифікацію процесів змочування та розтікання для сплаву з 50% (ат.) Ті. Так, швидкість змочування зростає від приблизно  $3 \cdot 10^{-2}$  град/с для 3—5% (ат.) Ті до  $6 \cdot 10^2$ — $4 \cdot 10^1$  град/с для 50% Ті (тобто на 3—4 порядки). А час розтікання до кінцевого крайового кута зменшується від ~20 хв до 6 с (див. рис. 1, 2, а), тобто на приблизно два порядки. Відповідно, зростає і швидкість розтікання розплаву з великим вмістом титану (див. рис. 2, б). Таке значне прискорення процесів змочування та розтікання зі збільшенням концентрації адгезійно-активного елементу (титану), очевидно, зумовлене інтенсифікацією хімічної взаємодії на міжфазній границі завдяки зростанню термодинамічної активності титану в розплаві.

Таким чином, змінюючи концентрацію титану у зазначених розплавах (у нашому випадку від 3 до 50%), можна впливати не тільки на величину крайового кута, а й суттєво (на кілька порядків) зменшувати час розтікання розплаву та збільшувати швидкість процесу змочування.

### **Висновки**

Досліджено змочуваність, контактну взаємодію та кінетику “повільного” і “надшвидкого” розтікання адгезійно-активних розплавів Cu—Ag—Ti та Cu—Sn—Ti по поверхнях нітридоалюмінієвої кераміки та проведено порівняння отриманих даних, зокрема часу розтікання і ступеня змочування для розплавів з різним вмістом титану.

Розплави добре змочують нітридоалюмінієву кераміку. Змочуваність покращується зі збільшенням кількості титану в розплаві.

Дослідження мікроструктури міжфазової зони вказують на просочення кераміки металевим розплавом уздовж пор з одночасним протіканням хімічної взаємодії з утворенням нових проміжних сполук, вірогідно, типу  $TiN_x$ .

Для сплавів з великою кількістю титану (50%), у порівнянні зі сплавами з низьким вмістом (3—5%), спостерігається значна інтенсифікація процесів змочування та розтікання розплаву по поверхні AlN.

Із аналізу отриманих даних та їх порівняння з результатами попередніх досліджень витікає, що вірогідним механізмом, котрий лімітує переміщення рідини на стадії “швидкого розтікання”, є хімічна взаємодія рідина—тверде тіло (тобто утворення хімічних зв'язків).

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано смачивание, контактное взаимодействие и кинетика “медленного” и “сверхбыстрого” растекания адгезионно-активных расплавов Cu—Ag—Ti и Cu—Sn—Ti по поверхностям нитридоалюминиевой керамики и проведено сравнение полученных данных, в частности времени растекания и степени смачивания для расплавов с разным содержанием титана.

**Ключевые слова:** смачивание, контактное взаимодействие, кинетика растекания, нитридоалюминиевая керамика, адгезионно-активный сплав, профильная киносъемка.

1. *Таранец Н. Ю.* Временные изменения краевых углов и контактное взаимодействие керамики на основе нитрида алюминия с расплавами

- медь—серебро—титан // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2008. — № 41. — С. 21—28.
2. *Brow R. K., Loehman R. E., Tomsia A. P., Pask J. A.* Interface interactions during brazing of AlN // Proc. of the Internat. symposium on Ceramic Substrates and Packaging. — Westerville, OH, 1989. — P. 189—196.
  3. *Найдіч Ю. В., Григоренко М. Ф., Полуянська В. В.* Кінетика змочування та розтікання Ni та Ni—Pd розплавів по поверхнях карбіду кремнію та скловуглецю // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1999. — № 34. — С. 18—26.
  4. *Григоренко М. Ф., Полуянська В. В., Черніговцев Є. П., Найдіч Ю. В.* Вивчення кінетики надшвидких процесів змочування та розтікання у системах активний металічний розплав—керамічна поверхня // Тез. докл. Международ. конф. “Современное материаловедение: достижения и проблемы”, Киев, Украина, 2005. — С. 623—624.
  5. *Григоренко М. Ф., Полуянська В. В., Черніговцев Є. П.* Дослідження кінетики змочування та розтікання адгезійно-активних розплавів Cu—Sn—Ti по поверхнях надтвердих матеріалів із нітриду бору // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2007. — № 40. — С. 20—25.
  6. *Григоренко М. Ф., Полуянська В. В., Черніговцев Є. П.* Процеси швидкісного змочування та розтікання у системі адгезійно-активний металічний розплав—нітрид кремнію // Там же. — 2008. — № 41. — С. 3—8.
  7. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
  8. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Неводник Г. М.* Изучение кинетики растекания металлов по твердым поверхностям // Порошковая металлургия. — 1972. — № 7. — С. 51—55.
  9. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Неводник Г. М.* Автоматизированная установка для изучения сверхбыстрых процессов растекания металлических расплавов // Завод. лаборатория. — 1976. — № 1. — С. 39—40.

Надійшла 12.11.09

**Grigorenko M., Taranets N., Poluyanskaya V.,  
Chernigovtsev E., Naidich Y.**

**Wetting, contact interaction and spreading kinetics of adhesive-active alloys over nitride aluminium ceramics surfaces**

Wetting, contact interaction and “slow” and “superhigh-speed” spreading kinetics of adhesive-active Cu—Ag—Ti and Cu—Sn—Ti melts over nitride aluminium ceramics surfaces were studied and data obtained for above systems with different content of titanium especially those concerning spreading times and wetting degree were compared.

**Keywords:** *wetting, contact interaction, spreading kinetics, NiAl based ceramics, adhesive-active alloy, profile filming.*