
Р а з д е л І І

КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

УДК 539.216:546.82:546.831

Ю. В. Найдіч, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк, С. І. Мартинюк*

КІНЕТИКА РОЗПАДУ ПРИ ВІДПАЛІ У ВАКУУМІ ТИТАНОВИХ ТА ЦИРКОНІЄВИХ НАНОПЛІВОК, НАНЕСЕНИХ НА КАРБІД КРЕМНІЮ ТА НІТРИД АЛЮМІНІЮ

Наведено результати досліджень кінетики розпаду титанових та цирконієвих наноплівки завтовшки 100 нм, які нанесені на поверхні зразків, виготовлених з монокристалів карбїду кремнію та нїтриду алюмінію, і відпалені у вакуумі при температурах 1200—1600 °С впродовж різного часу витримки при кожній температурі в інтервалі 2—20 хв.

Ключові слова: кінетика, розпад, титанова та цирконієва наноплівка, відпал, підкладка.

Вступ

З'єднання кераміки та інших неметалевих матеріалів з металами за допомогою металевих припоїв та деформуємих прокладок широко застосовується в сучасній техніці. Для отримання таких з'єднань часто обирають тонкі металеві плівки, які знаходять широке використання в різних галузях науки й техніки.

Товщина плівки, нанесених на металеві та неметалеві матеріали, може знаходитися в широкому діапазоні — від кількох нанометрів до десятків мікронів. В техніці дуже часто використовують металеві плівки різних товщин, які можуть бути нанесені різними способами (плазмовим напыленням, магнетронним розпыленням, хімічним та електрохімічним методами, електронно-променевим розпыленням тощо) на неметалеві

* Ю. В. Найдіч — академік НАН України, доктор технічних наук, професор, завідуючий відділом, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; І. І. Габ — кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; Т. В. Стецюк — науковий співробітник цієї ж установи; Б. Д. Костюк — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; С. І. Мартинюк — головний механік цієї ж установи.

© Ю. В. Найдіч, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк, С. І. Мартинюк, 2016

деталі з метою з'єднання їх між собою або з металами паянням або зварюванням тиском [1—6].

Особливу роль при з'єднанні таких різнорідних матеріалів відіграють адгезійно-активні метали, до яких відносяться титан, цирконій, ніобій, гафній та інші. Ці метали або добавляють в склад металевих припоїв, або використовують в якості покриттів, зокрема у вигляді тонких плівок на з'єднуємих поверхнях матеріалів, а при застосуванні зварювання тиском можливо отримати з'єднання різних матеріалів через деформуємі прокладки з цих металів. Наведені метали мають добру адгезію як до неметалевих, так і металевих матеріалів і забезпечують добре розтікання металевих припоїв і взаємодію на межі припій—тверді поверхні, що мають бути з'єднані.

Оскільки в процесі паяння або зварювання тиском металізовані неметалеві деталі мають бути нагрітими до досить високих температур (1300—1600 °С), вивчення процесів диспергування—коагулювання, які відбуваються при відпалі в цих металевих наноплівках, становить не тільки пізнавальний інтерес, але й має практичне значення для розробки технологічних режимів з'єднання неметалевих матеріалів.

Раніше нами була досліджена кінетика диспергування при відпалі у вакуумі наноплівок ніобію та гафнію, нанесених на оксидні та неоксидні неметалеві матеріали, зокрема сапфір, кераміку на основі ZrO_2 та ін. [7, 8].

У даній роботі вивчено кінетику розпаду при відпалі титанових та цирконієвих наноплівок, нанесених на поверхні підкладок з карбїду кремнію та нітриду алюмінію, для визначення можливості застосування цих плівок для з'єднання паянням металізованих ними поверхонь даних неметалевих матеріалів, які часто використовуються в техніці.

Матеріали та методика експерименту

Титанову та цирконієву наноплівки наносили на підкладки розміром 4 x 4 x 1 мм, які виготовлені з нітридоалюмінієвої кераміки та монокристалів карбїду кремнію електронно-променевим розпиленням [9]. Поверхню підкладки з нітридоалюмінієвої кераміки, на яку наносили плівку, полірували до шорсткості $R_z = 0,03—0,05$ мкм. Відполіровані поверхні підкладок знежирювали ацетоном та етиловим спиртом, після чого їх відпалювали в вакуумі не нижчому $2 \cdot 10^{-3}$ Па при температурі 1200 °С протягом однієї години.

Товщину металевих наноплівок 100 нм вибрали з урахуванням того, що такі плівки є суцільними, повністю вкривають оксидні поверхні, мають добру адгезію до них та забезпечують добре розтікання припою [10]. Більш товсті плівки мають властивість злущуватися через наявність в них залишкових напружень внаслідок ростових напружень при багатошаровому напиленні, так і через велику різницю в температурних коефіцієнтах лінійного розширення (ТКЛР) металів плівок та матеріалів підкладок. Плівки наносили протягом 10—15 хв на підкладки, температура яких була в межах 100 °С, а товщину плівок визначали за допомогою спеціального пристрою, чутливим елементом якого є кварцовий датчик.

Плівки на всі підкладки були нанесені в однакових умовах, а їх якість контролювали, використовуючи металографічний мікроскоп XJL-17.

Відпал вкритих металевими плівками неметалевих зразків виконували у вакуумній камері протягом різних проміжків часу (від 2 до 20 хв) при різних температурах (1200—1600 °С) у вакуумі не гіршому $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Відпалені зразки досліджували за допомогою скануючих електронних мікроскопів JCM-6700, JCM-5000 та атомно-силового Nano Scope III а, отримуючи при цьому мікрофотографії.

За цими мікрофотографіями була вирахована частина поверхні підкладок, вкрита острівцями плівок металів, планіметричним методом зважування, тобто визначали масу вирізаних з мікрофотографій елементів металізованих покриттів зразків [2]. Отримані дані оброблені у вигляді залежності площ поверхонь зразків, що залишилися вкритими фрагментами металевих плівок після відпалу, від параметрів відпалу (температури та часу).

Результати досліджень та їх обговорення

Вихідні плівки титану та цирконію на обох підкладках були суцільними, без будь-яких суттєвих дефектів, і на мікрофотографіях видно лише темне поле однорідного темно-сірого кольору.

Відпал титанової наноплівки на нітриді алюмінію впродовж 20 хв при 1300 °С не спричинив ніяких змін в ній. Лише при нагріванні плівки до 1400 °С в перші дві хвилини витримки вона почала розтріскуватися (рис. 1, а). Це розтріскування посилилося після п'ятихвилинного відпалу, а після десятихвилинної витримки плівка почала розпадатися на фрагменти переважно продовгуватої форми і цей процес завершився повним розпадом плівки на окремі дрібні частинки неправильної форми після двадцятихвилинного відпалу (рис. 1, б).

Двохвилинний відпал при 1500 °С призвів до спучування всієї плівки та початку її розриву, при п'ятихвилинній витримці величина та кількість цих розривів збільшилася, після десятихвилинного відпалу плівка вже повністю розпалася на окремі фрагменти неправильної форми, а в результаті двадцятихвилинного відпалу кількість цих фрагментів значно зменшилася та, ймовірно, відбулася взаємодія титану з нітридом алюмінію (рис. 1, в).

В результаті відпалу плівки при 1600 °С її розпад та ймовірна взаємодія з нітридом алюмінію, очевидно з утворенням інтерметалідів, зокрема алюмінідів титану, відбулися вже після двоххвилинного нагріву (рис. 1, г) і при подальшій витримці протягом п'яти та десяти хвилин вигляд плівки змінювався несуттєво. Після двадцятихвилинної витримки та в результаті інтенсивного утворення інтерметалідів вже було оголено біля 50% площі нітриду алюмінію (рис. 2).

Титанова наноплівка на монокристалі карбиду кремнію також виявилася досить вогнетривкою і перші помітні зміни в ній з'явилися лише після п'ятихвилинного відпалу при 1400 °С, а після десятихвилинної витримки плівка вже розтріскалася на великі шматки, кожен з яких мав неправильну форму (рис. 3, а), і, нарешті, після двадцятихвилинного відпалу плівка повністю розпалася на окремі шматки.

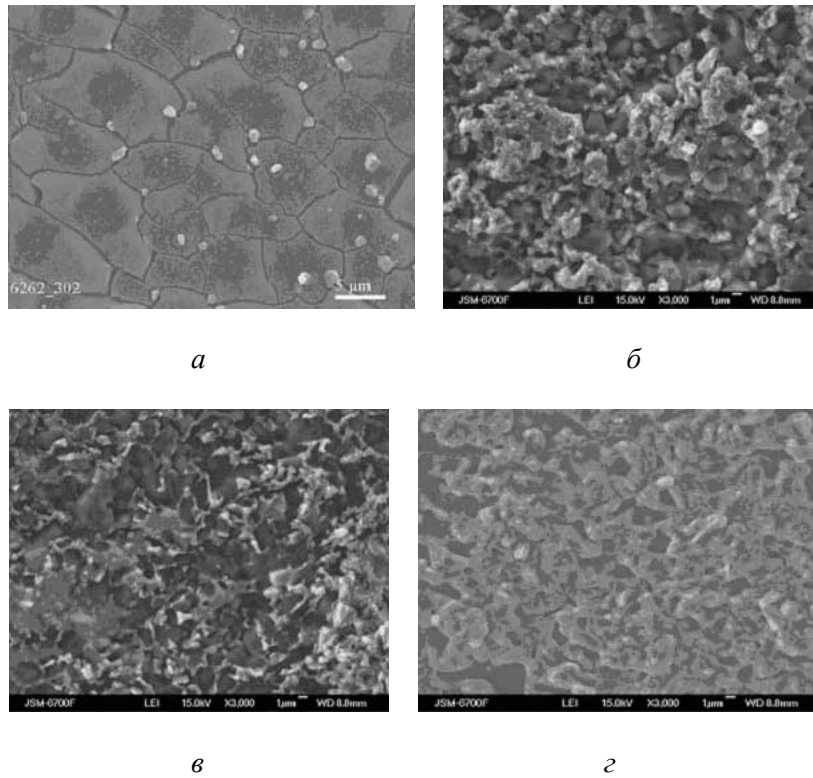


Рис. 1. СЕМ зображення (x3000) плівки титану завтовшки 100 нм на нітриді алюмінію, відпаленої у вакуумі: *a* — 1400 °С, 2 хв; *б* — 1400 °С, 20 хв; *в* — 1500 °С, 20 хв; *г* — 1600 °С, 2 хв

Fig. 1. SEM image (x3000) titanium film 100 nm thickness onto aluminium nitride which was annealed in vacuum: *a* — 1400 °C, 2 min; *б* — 1400 °C, 20 min; *в* — 1500 °C, 20 min; *г* — 1600 °C, 2 min

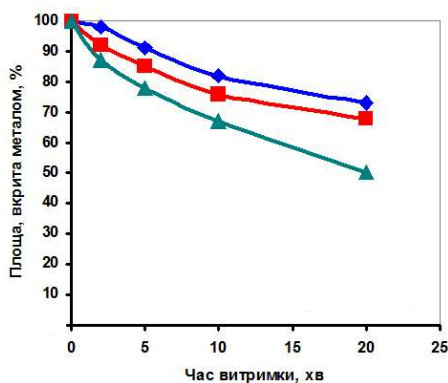


Рис. 2. Залежність площі нітриду алюмінію, вкритої титановою плівкою, від часу відпалу при різних температурах (°C): \blacklozenge — 1400; \blacksquare — 1500; \blacktriangle — 1600

Fig. 2. Aluminium nitride area covered by titanium film dependence on annealing time at various temperatures (°C): \blacklozenge — 1400; \blacksquare — 1500; \blacktriangle — 1600

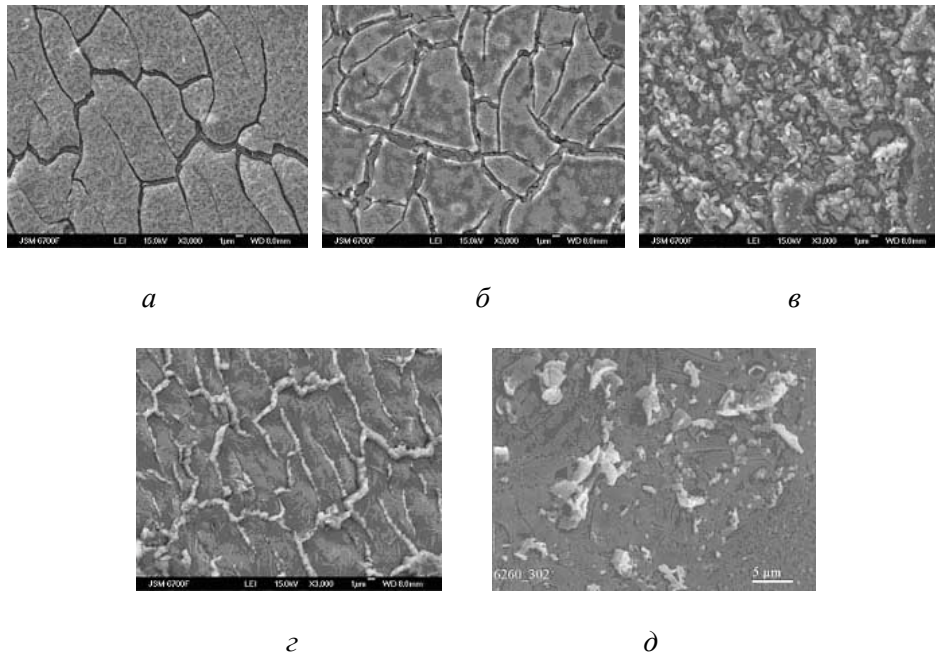


Рис. 3. СЕМ зображення (x3000) плівки титану завтовшки 100 нм на карбіді кремнію, відпаленої у вакуумі: *a* — 1400 °С, 10 хв; *б* — 1500 °С, 10 хв; *в* — 1600 °С, 2 хв; *г* — 1600 °С, 5 хв; *д* — 1600 °С, 20 хв

Fig. 3 SEM image (x3000) titanium film 100 nm thickness onto silicon carbide which was annealed in vacuum: *a* — 1400 °C, 10 min; *b* — 1500 °C, 10 min; *c* — 1600 °C, 2 min; *г* — 1600 °C, 5 min; *д* — 1600 °C, 20 min

Після двохвилинного відпалу при 1500 °С плівка покололася на великі гладкі шматки, котрі при подальшій витримці протягом 5 та 10 хв повільно розпадалися на більш дрібні шматки (рис. 3, *б*) і завершився процес розпаду плівки на шматки продовгуватої форми після двадцятихвилинного відпалу. При цьому існує ймовірність взаємодії титану з поверхнею монокристалу карбідів кремнію з можливим утворенням карбідів та силіцидів титану.

З підйомом температури відпалу до 1600 °С плівка почала розпадатися на окремі шматки, кожен з котрих диспергував на зовсім дрібні частинки, вже в перші дві хвилини витримки при цій температурі (рис. 3, *в*). Після п'ятихвилинної витримки шматки плівки вже почали взаємодіяти з карбідом кремнію (рис. 3, *г*), ця взаємодія посилилася із збільшенням часу витримки до 10 хв і після двадцятихвилинного відпалу рештки плівки повністю провзаємодіяли з поверхнею монокристалу карбідів кремнію (рис. 3, *д*).

На рис. 4 наведено залежності кінетики диспергування титанової плівки на карбіді кремнію при відпалі її при різних температурах (1400—1600 °С) протягом витримки при кожній температурі від 2 до 20 хв.

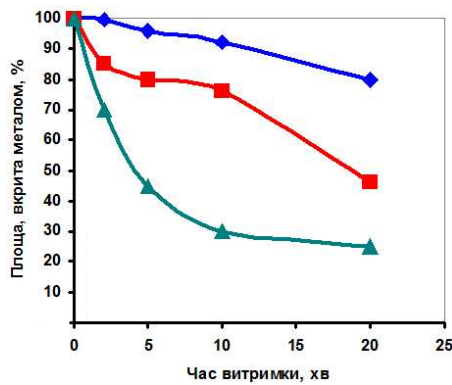


Рис. 4. Залежності площі монокристалу карбиду кремнію, вкритої титановою плівкою, від часу відпалу при різних температурах (°C): ◆ — 1400; ■ — 1500; ▲ — 1600

Fig. 4. Silicon carbide area covered by titanium film dependence on annealing time at various temperatures (°C): ◆ — 1400; ■ — 1500; ▲ — 1600

Цирконієва плівка на нітриді алюмінію, подібно до титанової, також не зазнала ніяких змін навіть після відпалу її при 1300 °C протягом 20 хв.

Перші зміни в структурі плівки з'явилися після двохвилинного відпалу при 1400 °C, після п'ятихвилинного відпалу при цій температурі в плівці виникли невеликі тріщини і вона почала спучуватися в деяких місцях. Кількість таких спучувань значно зросла після десятихвилинного нагріву (рис. 5, а), а після двадцятихвилинного відпалу плівка вже сильно диспергувала (рис. 5, б), вкриваючи, однак, при цьому більш ніж 90% поверхні нітриду алюмінію.

При відпалі плівки цирконію на нітриді алюмінію при 1500 °C зміни в структурі плівки вже були добре помітні після 2 хв відпалу. Плівка місцями спучилася та розтріскалася. Після п'ятихвилинного відпалу при цій температурі плівка значною мірою диспергувала і цей процес значно посилювався після десятихвилинної витримки (рис. 5, в). Після двадцятихвилинного відпалу процес диспергування плівки ще посилювався.

Температура 1600 °C, мабуть, є критичною для відпалу цирконієвої наноплівки, нанесеної на нітрид алюмінію, оскільки вже після двохвилинного нагріву, окрім розпаду плівки, спостерігається значна взаємодія матеріалу плівки, тобто цирконію, з нітридом алюмінію (рис. 5, г), а при подальшому відпалі протягом 5 хв вона несуттєво збільшилася. Після десятихвилинної витримки взаємодія матеріалу плівки з нітридом алюмінію трохи збільшилася і залишилася практично на тому ж рівні після двадцятихвилинного відпалу (рис. 5, д), тобто можна вважати, що процес диспергування плівки та її взаємодії з нітридом алюмінію завершений.

На рис. 6 наведено графічні зображення кінетики диспергування цирконієвої наноплівки на нітриді алюмінію при відпалі її при різних температурах (1400—1600 °C) протягом витримки при кожній температурі від 2 до 20 хв. Вихідна плівка цирконію на поверхні монокристалу карбиду кремнію була суцільною і не зазнала помітних змін при відпалі її до 1400 °C протягом 2 хв, а вже після п'ятихвилинного відпалу при 1400 °C плівка розтріскалася (рис. 7, а) і при подальшому збільшенні витримки до 10 хв вона інтенсивно диспергувала (рис. 7, б), а після двадцятихвилинної витримки розпалася на великі шматки.

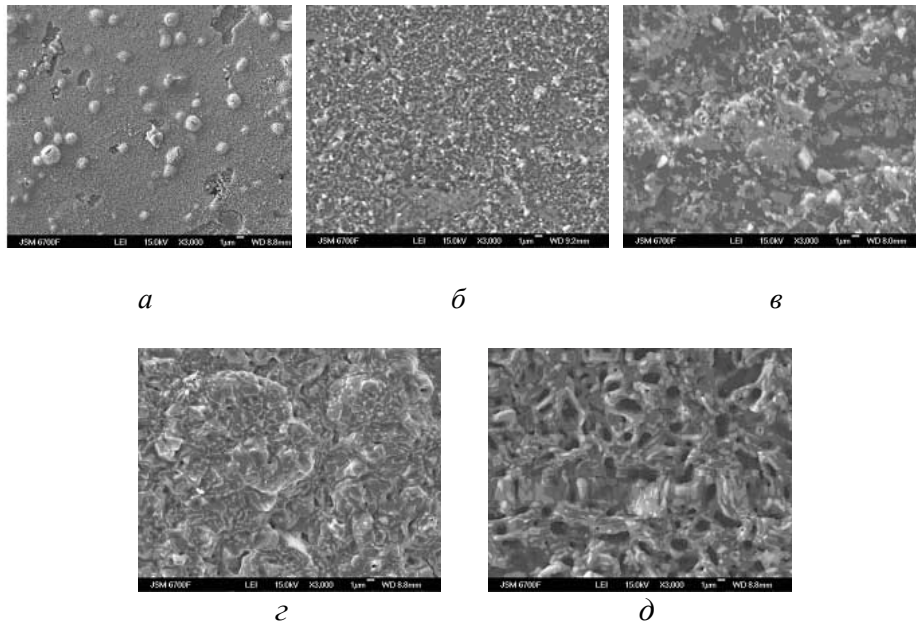


Рис. 5. СЕМ зображення (x3000) плівки цирконію завтовшки 100 нм на нітриді алюмінію, відпаленої у вакуумі: *a* — 1400 °С, 10 хв; *б* — 1400 °С, 20 хв; *в* — 1500 °С, 10 хв; *з* — 1600 °С, 2 хв; *д* — 1600 °С, 20 хв

Fig. 5. SEM image (x3000) zirconium film 100 nm thickness onto aluminium nitride which was annealed in vacuum: *a* — 1400 °C, 10 min; *б* — 1400 °C, 20 min; *в* — 1500 °C, 10 min; *з* — 1600 °C, 2 min; *д* — 1600 °C, 20 min

Рис. 6. Залежність площі нітриду алюмінію, вкритої цирконієвою плівкою, від часу відпалу при різних температурах (°С): \blacklozenge — 1400; \blacksquare — 1500; \blacktriangle — 1600

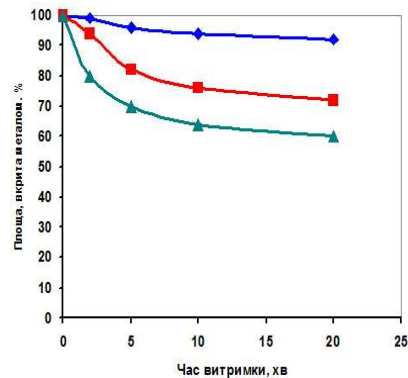


Fig. 6. Aluminium nitride area covered by zirconium film dependence on annealing time at various temperatures (°C): \blacklozenge — 1400; \blacksquare — 1500; \blacktriangle — 1600

Внаслідок відпалу при 1500 °С уже в перші дві хвилини в ній відбуваються зміни, але плівка ще залишається суцільною. Після п'ятихвилинної витримки при цій температурі плівка починає диспергувати та оголювати частину підкладки з карбиду кремнію і після десятихвилинного відпалу вона вже значно диспергувала та втратила свою цілісність. Внаслідок двадцятихвилинної витримки плівка вже майже повністю розпалася, вкриваючи при цьому 60% поверхні монокристалу карбиду кремнію (рис. 7, *в*), і при цьому вже відбувається взаємодія плівки цирконію з підкладкою з карбиду кремнію.

Температуру відпалу 1600 °С для цирконієвої плівки на карбіді кремнію, також як і для цієї плівки на нітриді алюмінію, можна вважати критичною, оскільки плівка значно диспергує вже після двохвилинної витримки (рис. 7, *з*). Після п'ятихвилинної витримки помітні вже перші ознаки взаємодії цирконію з карбідом кремнію, при десятихвилинному відпалі при 1600 °С взаємодія значно посилюється (рис. 7, *д*), а в результаті двадцятихвилинного відпалу рештки плівки повністю провзаємодіяли з поверхнею монокристалу карбіду кремнію і продукти цієї взаємодії вкрили лише чверть площі монокристалу (рис. 8).

На рис. 8 наведено графічні зображення кінетики диспергування цирконієвої наноплівки на монокристалі карбіду кремнію при відпалі її при різних температурах (1400—1600 °С) протягом витримки при кожній температурі від 2 до 20 хв.

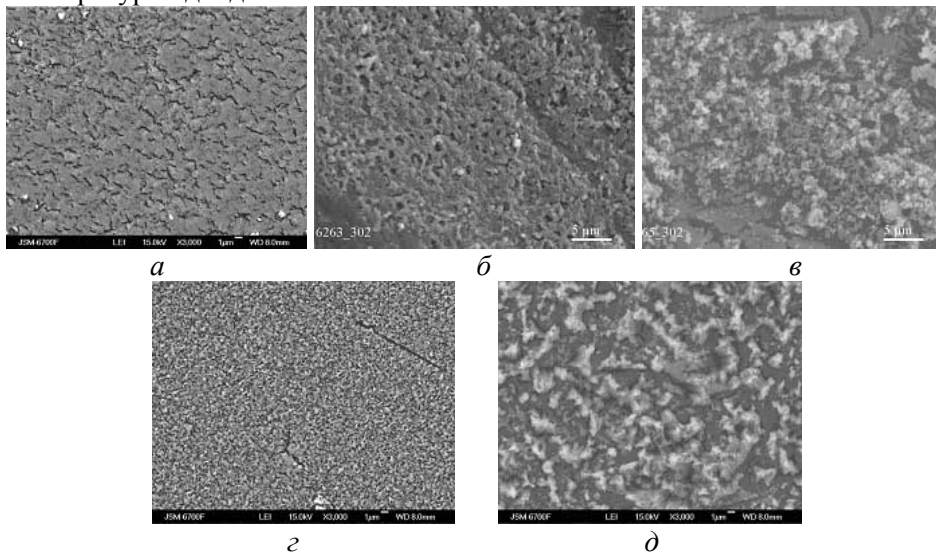


Рис. 7. SEM зображення (x3000) плівки цирконію завтовшки 100 нм на карбіді кремнію, відпаленої у вакуумі: *а* — 1400 °С, 5 хв; *б* — 1400 °С, 10 хв; *в* — 1500 °С, 20 хв; *з* — 1600 °С, 2 хв; *д* — 1600 °С, 10 хв

Fig. 7. SEM image (x3000) zirconium film 100 nm thickness onto silicon carbide which was annealed in vacuum: *a* — 1400 °C, 5 min; *б* — 1400 °C, 10 min; *в* — 1500 °C, 20 min; *з* — 1600 °C, 2 min; *д* — 1600 °C, 10 min

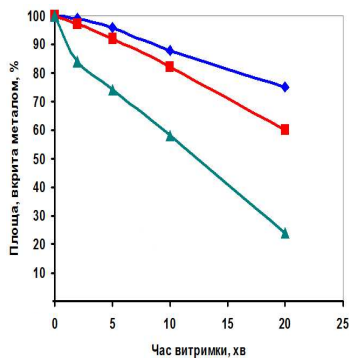


Рис. 8. Залежність площі монокристалу карбіду кремнію, вкритої цирконієвою плівкою, від часу відпалу при різних температурах (°С): ◆ — 1400; ■ — 1500; ▲ — 1600

Fig. 8. Silicon carbide area covered by zirconium film dependence on annealing time at various temperatures (°C): ◆ — 1400; ■ — 1500; ▲ — 1600

Висновки

Плівка титану на нітриді алюмінію виявилася досить вогнетривкою і навіть після двадцятихвилинного відпалу при 1600 °С вона вкривала більше половини площі підкладки і була цілком придатна для високотемпературного паяння цієї кераміки.

Плівка титану на карбіді кремнію вже при відпалі вище 1400 °С помітно взаємодіє з підкладкою. Ця взаємодія стрімко зростає з підвищенням температури і, таким чином, паяння карбіду кремнію, який металізований титановою плівкою, можна виконувати лише в межах 1400 °С.

Виявлено, що плівки цирконію, нанесені на карбід кремнію та нітрид алюмінію, починаючи вже з 1500 °С взаємодіють з матеріалом підкладки. Процеси розпаду цирконієвої плівки на монокристалі карбіду кремнію та взаємодії її з поверхнею підкладки відбуваються інтенсивніше, ніж на нітриді алюмінію.

Паяння карбіду кремнію та нітриду алюмінію, вкритих цирконієвими плівками, можна використовувати лише до температур, не вищих за 1500 °С, протягом не більш ніж 10 хв.

Використовуючи отримані в результаті даних досліджень графіки, можна підібрати потрібні параметри процесу паяння (температуру, час) досліджених неметалевих матеріалів, які металізовані титановими та цирконієвими наноплівками.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты исследований кинетики распада титановых и циркониевых нанопленок толщиной 100 нм, которые нанесены на поверхности образцов, изготовленных из монокристаллов карбида кремния и нитрида алюминия, и отожжены в вакууме при температурах 1200—1600 °С в течение различного времени выдержки при каждой температуре в интервале 2—20 хв.

Ключевые слова: кинетика, распад, титановая и циркониевая нанопленки, отжиг, подложка.

1. *Hatakeyama F.* Solid-state bonding of alumina to austenitic stainless steel / F. Hatakeyama, K. Suganuma, T. Okamoto // *J. Mater. Sci.* — 1986. — **21**, No. 7. — P. 2455—2461.
2. *Найдич Ю. В.* Исследование процессов соединения (пайки) керамических материалов с использованием нанопленок металлов / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Т. В. Стецюк и др.] // *Доп. НАН України.* — 2007. — № 35. — С. 97—104.
3. *Найдич Ю. В.* Влияние толщины металлических нанопленок, нанесенных на оксидные и карбидные материалы для последующей их сварки и пайки, на структурные и капиллярные свойства пленок и на прочность сварных и паяных соединений / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк и др.] // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 2005. — № 38. — С. 69—81.
4. *Elssner G.* Microstructure and mechanical properties of metal-to-ceramic and ceramic-to-ceramic joints / G. Elssner, W. Diem, J. S. Wallace //

- Surf. and Interfaces Ceram. and Ceram. — Metal Syst. 17 Univ. conf. Ceram., Berkeley, Calif., July 28—August 1, 1980. — New-York—London, 1981. — P. 629—639.
5. *Pan W. X.* Joining of Al-plasma-sprayed Si₃N₄ ceramics / W. X. Pan, T. Okamoto, X. S. Ning // *J. Mater. Sci.* — 1994. — **29**, No. 6. — P. 1436—1440.
 6. *Dalgleish B. J.* Low temperature routes to joining ceramics for high temperature applications / [B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia, K. Nakashima et al.] // 2nd Internat. Workshop Interfaces, Santiago, Sept. 27—29, 1993 // *Scr. Met. et Mater.* — 1994. — **31**, No. 8. — P. 1043—1048.
 7. *Найдич Ю. В.* Кинетика диспергирования при отжиге в вакууме ниобиевых и гафниевого нанопленок, нанесенных на неоксидные материалы / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Т. В. Стецюк и др.] // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 2012. — № 45. — С. 71—78.
 8. *Найдич Ю. В.* Кинетика диспергирования при отжиге в вакууме ниобиевых и гафниевого нанопленок, нанесенных на оксидные материалы / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Т. В. Стецюк и др.] // *Сварочное производство.* — 2013. — № 12. — С. 21—25.
 9. *Метфессель С.* Тонкие пленки, их изготовление и измерение. — М.-Л. : Госэнергоиздат, 1963. — 206 с.
 10. *Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела: Сб. науч. трудов АН УССР / Ред. коллегия: акад. В. Н. Еременко (отв. ред.) и др..* — К. : Наук. думка, 1975. — 232 с.

Надійшла 12.12.16

Naidich Yu. V., Gab I. I., Stetsyuk T. V., Kostyuk B. D., Martynyuk S. I.

Kinetics of disintegration of titanium and zirconium nanofilms deposited onto silicon carbide and aluminium nitride as result of annealing them in vacuum

The results of studies kinetics of disintegration of titanium and zirconium nanofilms 100 nm thickness deposited onto substrates surfaces which were made from aluminium nitride and monocrystal of silicon carbide and were annealed in a vacuum at temperatures of 1200—1600 °C during different exposure times at each temperature in interval of 2—20 min are given.

Keywords: *kinetics, disintegration, titanium nanofilms, zirconium nanofilms, annealing, substrate.*