

---

## Раздел I

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СМАЧИВАНИЕ, АДГЕЗИЯ

---

УДК 548.52

**М. Ф. Григоренко, В. В. Полуянська, Є. П. Черніговцев\***

#### **ПРОЦЕСИ ШВИДКІСНОГО ЗМОЧУВАННЯ ТА РОЗТІКАННЯ У СИСТЕМІ АДГЕЗІЙНО-АКТИВНИЙ МЕТАЛІЧНИЙ РОЗПЛАВ—НІТРИД КРЕМНІЮ**

Наведено результати експериментального дослідження методом високошвидкісної профільної кінозйомки (до 5000 кадр/с) у вакуумі при 1000 °С кінетики змочування та розтікання розплаву Cu—Sn—Ti по поверхнях керамічних матеріалів із нітриду кремнію Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### *Вступ*

Серед досліджень кінетики змочування та розтікання високо-температурних розплавів по твердих поверхнях більша увага в останні роки приділялась відносно повільним процесам (з часом розтікання від хвилин до годин), наприклад, для припоїв на основі Al та Ni по оксиду алюмінію та сталях [1], керамічних систем (Cu—Si)—SiC [2], (Ag—Cu—Ti)—SiC [3], Al—Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [4]. Процеси швидкого та надшвидкого розтікання розплавів (з часом розтікання до 1·10<sup>-3</sup> с) вивчені у значно меншому обсязі та в більшості своїй для систем метал—метал, наприклад [5—7] (щодо загальної класифікації розтікання на “повільне” та “швидке” див. [8]). Раніше нами вивчалась кінетика швидкісного змочування та розтікання Ni, Ni—Pd, Ni—Pd—Ti розплавів по поверхнях підкладок із таких керамічних матеріалів, як карбід кремнію та скловуглець [9], та розплавів Cu—Sn—Ti по поверхні α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сапфіру) [10]. Являє інтерес розповсюдити подібні дослідження, які дають важливу інформацію щодо механізмів хімічного реакційного змочування, на процеси у високотемпературних системах адгезійно-активний металічний розплав—кераміка на основі нітриду бору, нітриду кремнію, нітриду алюмінію. Зазначені матеріали широко використовуються у сучасному матеріалознавстві,

---

\* М. Ф. Григоренко — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ; В. В. Полуянська — науковий співробітник цієї ж установи; Є. П. Черніговцев — молодший науковий співробітник цієї ж установи.

відповідно, для виготовлення інструментів, мають застосування при виготовленні робочих деталей та вузлів в енергетиці, машинобудуванні та інших галузях техніки. У роботі [11] досліджувались процеси швидкісного змочування та розтікання для нітриду бору. Мета даної роботи — вивчити зазначені процеси для нітриду кремнію ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Додамо, що раніше цей матеріал у такому аспекті не вивчався.

### **Методичні особливості проведення досліджень**

Досліджували хімічно та адгезійно-активний сплав  $46\text{Cu}-4\text{Sn}-50\text{Ti}$  (% (ат.)), що може використовуватись як припій. З фізико-хімічної точки зору та для кращого розуміння процесів змочування кінетичний режим розтікання ввижається більш інтересним та важливим, ніж гідродинамічні аспекти течії рідини та транспортного опору. Тому основна увага у даній роботі була приділена хімічним кінетичним процесам змочування та розтікання.

Експерименти по вивченню змочування та розтікання проводили у вакуумі  $(2-4) \cdot 10^{-3}$  Па при  $1000^\circ\text{C}$  з використанням устаткування, що було розроблене раніше [12, 13]. Краплі досліджуваних сплавів плавили та формували *in situ* на інертних підкладках (що не змочуються та не взаємодіють з даним сплавом) із фториду кальцію. Зразки виготовляли із металів високої чистоти, переплавлених у вакуумі. Об'єми крапель дорівнювали у середньому  $0,01\text{ см}^3$ . Досліджувані підкладки — пластинки нітриду кремнію ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) — шліфували та полірували алмазними кругами та порошками. Середня шорсткість поверхонь підкладок після полірування складала  $0,03-0,04$  мкм. Експерименти здійснювали з використанням методу профільної високошвидкісної кінозйомки (до  $5000$  кадр/с) (більш детально методика експериментів та кінозйомки описана у попередніх роботах, наприклад [9—11]).

### **Результати досліджень та їх обговорення**

Зміни у часі динамічних контактних кутів для системи ( $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Ti}$ )—нітрид кремнію наведено на рис. 1, а. Як видно, досліджувана система характеризується високою реакційністю зі швидким зниженням контактного кута на першій стадії після здійснення контакту і значно меншими швидкостями змочування на наступних стадіях процесу. Так, у даній системі ( $46\text{Cu}-4\text{Sn}-50\text{Ti}$ )— $\text{Si}_3\text{N}_4$  (при  $T = 1000^\circ\text{C}$ ) величина  $\theta_c$  знижується до  $\sim 110$  град приблизно за  $0,2$  с і наступне розтікання розплаву до кінцевого значення близько  $6$  град (виміряне по холодному зразку) відбувається за  $\sim 7$  с (отримано екстраполяцією кривої 2 на рис. 1, а 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 (рис. 1, а, крива 2 та відповідне рівняння). Швидкості змочування на швидкій стадії складають приблизно  $1,0 \cdot 10^3$  град/с.

Часові залежності радіуса плями змочування для розплаву  $46\text{Cu}-4\text{Sn}-50\text{Ti}$  (% (ат.)) на підкладках нітриду кремнію у процесі розтікання розплаву наведено на рис. 1, б (криві 1, 2). Визначені із цих

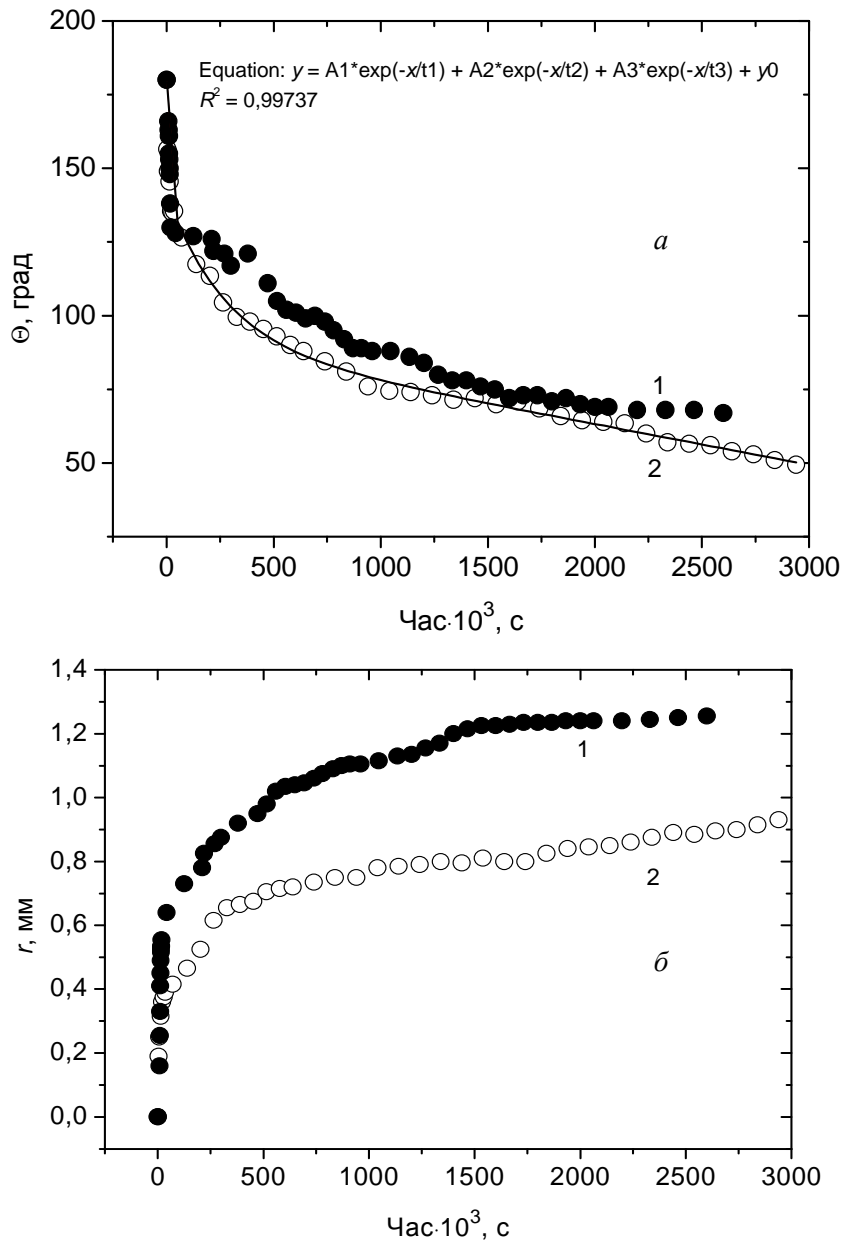


Рис. 1. Часові залежності величини контактного кута (а) та радіуса плями (б) змочування для двох незалежних дослідів для розплаву 46Cu—4Sn—50Ti (% (ат.)) на підкладках із нітриду кремнію у процесі розтікання розплаву:  $T = 1000$  °C; 1 —  $m = 0,065$  г,  $\nu = 1300$  кадр/с; 2 —  $m = 0,039$  г,  $\nu = 1000$  кадр/с

Fig. 1. A plot of of wetting contact angle (a) and radius of wetting spot vers. time (б) for active melt 46Cu—4Sn—50Ti (% (at.)) on silicon nitride supports for two independent experiments:  $T = 1000$  °C; 1 —  $m = 0,065$  g,  $\nu = 1300$  frames/s; 2 —  $m = 0,039$  g,  $\nu = 1000$  frames/s

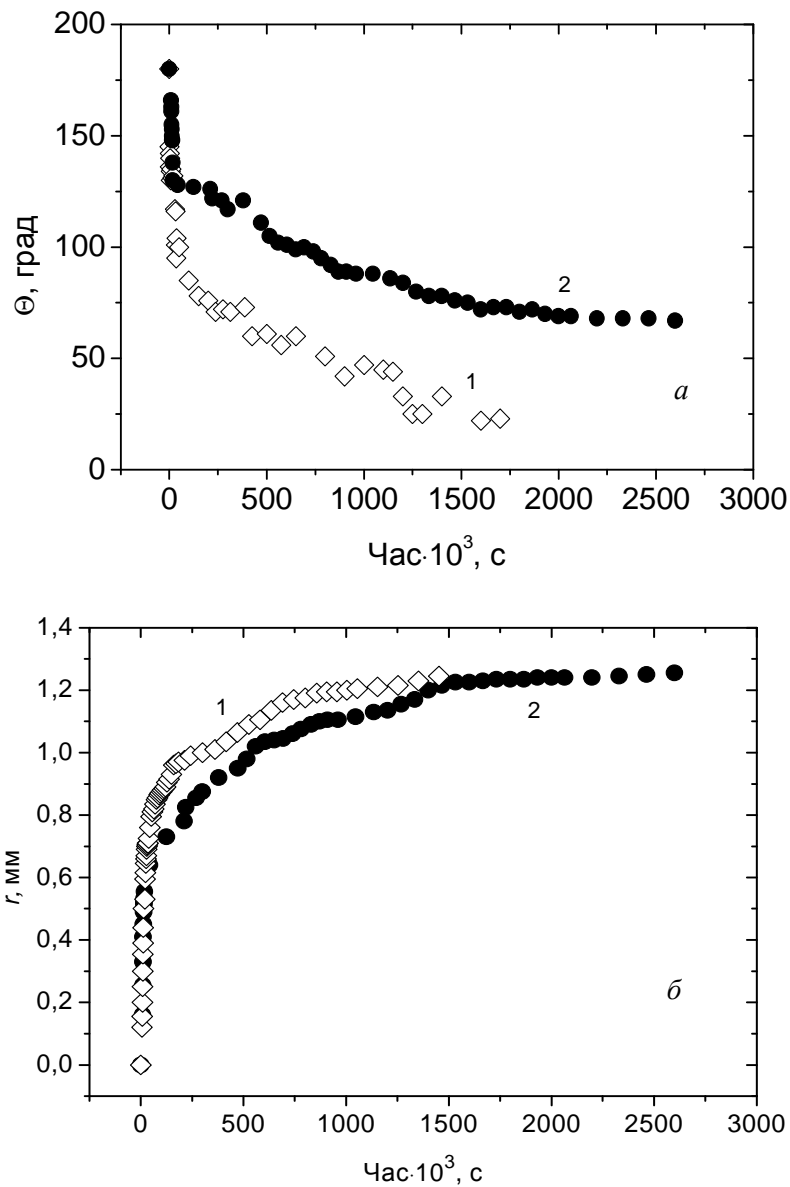


Рис. 2. Часові залежності контактного кута (*a*) та радіуса плями (*б*) змочування для розплаву 46Cu—4Sn—50Ti (% (ат.)) на підкладках із нітриду бору (1 —  $m = 0,062$  г,  $\nu = 1500$  кадр/с) та нітриду кремнію (2 —  $m = 0,065$  г,  $\nu = 1300$  кадр/с) у процесі розтікання розплаву.  $T = 1000$  °C

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

залежностей початкові швидкості розтікання складають приблизно 22 см/с. Порівняння з дослідженими раніше керамічними підкладками, де були зафіксовані більші швидкості розтікання розплаву, утруднено через нижчу температуру у даному досліді. Зазначимо, що спостережувана розбіжність кривих 1 та 2 (рис. 1, б) для двох різних дослідів пояснюється, мабуть, відмінністю мас крапель (приблизно у два рази).

На рис. 2, а, б з метою порівняння наведено часові залежності кутів змочування та радіусів плям змочування для раніше досліджених нітридів бору та кремнію. Як видно, із двох досліджених нітридів  $\text{Si}_3\text{N}_4$  виявляє більш повільну, “загальмовану” кінетику змочування, хоча змочується, в цілому, краще, ніж BN [11] (рис. 2, а). У той самий час розтікання крапель сплавів Cu—Sn—Ti приблизно однакових мас для обох підкладок відбувається схожим чином (рис. 2, б).

### Висновки

Методом високошвидкісної профільної кінозйомки проведено експериментальне дослідження кінетики швидкого нерівноважного змочування та розтікання адгезійно-активного розплаву 46Cu—4Sn—50Ti (% (ат.)) по поверхнях керамічного матеріалу із нітриду кремнію. Встановлено, що контактні кути виявляють експоненційний спад із часом; швидкості змочування складають приблизно  $1,0 \cdot 10^3$  град/с. Характерним є швидке зниження контактного кута на першій стадії після здійснення контакту і значно менші швидкості змочування на наступних стадіях процесу, що в якісному відношенні подібне отриманим раніше даним для інших керамічних матеріалів. Із їх аналізу та порівняння з попередніми результатами вірогідним механізмом, котрий лімітує переміщення рідини на стадії швидкого розтікання, є хімічна взаємодія рідина—тверде тіло (тобто утворення хімічних зв'язків з близьким до характеристичного часом  $\sim 10^{-13}$  с).

1. *Naka M., Kubo M., Okamoto I.* Wettability of silicon nitride by aluminium, copper and silver // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1987. — **6**, No. 8. — P. 965—966.
2. *Nicolas M. G., Peteves S. D.* The kinetics of liquid braze spreading // *High Temperature Capillarity / Ed. by N. Eustathopoulos: Proc. of an Internat. conf. Bratislava, Slovakia, 1994.* — P. 18—27.
3. *Rado C., Rocabois P., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N.* Kinetics of wetting of Cu—Si alloys on monocrystalline  $\alpha$ -SiC // *Ibid.* — P. 143—147.
4. *Chung Y-S., Iseki T.* // *Ceram J. Soc. Jap. Internat. Ed.* — 1990. — **98**. — P. 583.
5. *Попель С. И.* Кинетика растекания расплавов по твердым поверхностям и кинетика смачивания // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 1976. — № 1. — С. 3—28.
6. *Найдич Ю. В., Забуга В. Р., Перевертайло В. М.* Температурная зависимость кинетики растекания в системах с различным типом взаимодействия контактирующих фаз // *Там же.* — 1992. — № 27. — С. 23—34.

7. *Еременко В. Н., Кострова Л. И., Лесник Н. Д.* Влияние взаимной растворимости контактирующих фаз на кинетику растекания в системе железо—медь // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1992. — № 28. — С. 12—17.
8. *Найдич Ю. В.* О межфазных поверхностных энергиях и краевых углах смачивания твердых тел жидкостью в равновесных и неравновесных системах // Журн. физ. химии. — 1968. — **8**. — С. 1946—1951.
9. *Найдич Ю. В., Григоренко М. Ф., Полуянська В. В.* Кінетика змочування та розтікання Ni та NiPd розплавів по поверхнях карбиду кремнію та склоуглецю // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1999. — № 34. — С. 18—26.
10. *Григоренко М. Ф., Полуянська В. В., Черніговцев Є. П., Найдич 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.
11. *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.
12. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Неводник Г. М.* Изучение кинетики растекания металлов по твердым поверхностям // Порошковая металлургия. — 1972. — № 7. — С. 51—55.
13. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Неводник Г. М.* Автоматизированная установка для изучения сверхбыстрых процессов растекания металлических расплавов // Завод. лаб. — 1976. — № 1. — С. 39—40.

Надійшла 01.11.08

**Grigorenko M., Poluyanskaya V., Chernigovtsev E.**

**High-speed wetting and spreading processes in adhesive-active metal melt—silicon nitride systems**

The wetting and spreading kinetics of Cu—Sn—Ti melt over silicon nitride surfaces was studied by means of a high-speed profile filming (up to 5000 frames/s) in a vacuum at 1000 °C.