

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

**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ЗМОЧУВАННЯ ТА РОЗТІКАННЯ
АДГЕЗІЙНО-АКТИВНИХ РОЗПЛАВІВ Cu—Sn—Ti
ПО ПОВЕРХНЯХ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ
ІЗ НІТРИДУ БОРУ**

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 надтвердих матеріалів із нітриду бору BN.

Вступ

Більшість досліджень кінетики змочування та розтікання високотемпературних розплавів по твердих поверхнях, проведених у останні роки, стосується кінетики так званого “повільного” змочування та розтікання, наприклад, припоїв на основі Al та Ni по оксиду алюмінію та сталях [1], (Cu—Si)—SiC [2], (Ag—Cu—Ti)—SiC [3], Al—Si₃N₄ [4]. Під “повільним” розтіканням, згідно з класифікацією Ю. В. Найдіча, мається на увазі квазірівноважне розтікання, коли зміни міжфазових енергій відбуваються досить повільно і поверхня рідини встигає набутти форму, що визначається у даний момент рівноважними умовами (рівнянням Юнга) [5].

Щодо “швидкої” кінетики дослідження виконувались у значно меншому обсязі та в більшості своїй для систем метал—метал [6—8], де “швидке” нерівноважне розтікання відбувається, коли початковий контактний кут значно відрізняється від свого рівноважного значення. У цьому випадку рідина буде розтікатись, допоки не буде досягнутий рівноважний крайовий кут змочування [5]. Раніше нами проводилось вивчення кінетики змочування та розтікання розплавів Ni, Ni—Pd, Ni—Pd—Ti по поверхнях ковалентних підкладок — карбиду кремнію та скловуглецю [9] та розплавів Cu—Sn—Ti по поверхні α -Al₂O₃ (сапфіру) [10]. Являє інтерес дослідити такі процеси у системах металічний розплав—надтвердий матеріал, зокрема кубічний нітрид бору. Зазначений матеріал широко використовується у сучасному матеріалознавстві для виготовлення інструментів, якими обробляють загартовані сталі та чавуни. Додамо, що раніше цей матеріал у такому аспекті не вивчався.

Методика проведення досліджень

Досліджувався хімічно активний сплав Cu₄₆Sn₄Ti₅₀, що може використовуватись як припій. З фізико-хімічної точки зору, кінетичний режим розтікання вважається більш цікавим та важливим, ніж гідродинамічні аспекти течії рідини та транспортного опору. Тому основна увага у даній роботі була приділена хімічним кінетичним процесам змочування та розтікання.

* 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.

Експерименти по вивченню змочування та розтікання проводили у вакуумі $(2-4) \cdot 10^{-3}$ Па при 1000°C з використанням устаткування, що було розроблене раніше [11, 12].

Краплі досліджуваних сплавів плавили та формували *in situ* на інертних підкладках (що не змочуються та не взаємодіють із даним сплавом), виготовлених із фториду кальцію. Зразки масою $0,06-0,13$ г виготовляли із металів високої чистоти (Sn 99,999%, електролітична Cu та йодований Ti), переплавлених у вакуумі. Об'єми крапель дорівнювали у середньому $0,01$ см³. Досліджувані підкладки — пластинки кубічного нітриду бору (BN) — були отримані із графітоподібного нітриду бору у камері високого тиску. Після хімічної обробки та промивання зразки шліфували та полірували алмазними кругами та порошками. Середня шорсткість поверхонь підкладок після полірування складала $0,03-0,04$ мкм.

Експерименти проводили з використанням методу профільної високошвидкісної кінозйомки (до 5000 кадр/с). При досягненні необхідної температури пластинку досліджуваного матеріалу за допомогою спеціального пристрою приводили у контакт із верхівкою краплі (рис. 1). У цей момент (дещо раніше) включали кінокамеру і фіксували процеси контактування, перетікання краплі та її розтікання по верхній підкладці. Потім із застосуванням цифрової фотокамери, вимірювального мікроскопу та комп'ютеру заміряли величини динамічних контактних кутів θ_d . Тривалість процесу визначалась за маркерами, що наносились на плівку світлодіодом.

Результати досліджень та їх обговорення

Зміни у часі динамічних контактних кутів для системи Cu—Sn—Ti—кубічний нітрид бору наведені на рис. 2, 3 (криві 1, 3). Зокрема, на рис. 2 наведено (зверху вниз) окремі вибрані характерні моменти розтікання зазначеного активного розплаву по поверхні BN: крапля розплаву знаходиться на інертній підкладці із CaF₂; момент контакту досліджуваної підкладки із BN (зверху) з розплавом; проміжні стадії перетікання та розтікання розплаву по підкладці із BN; кінцева стадія процесу розтікання;

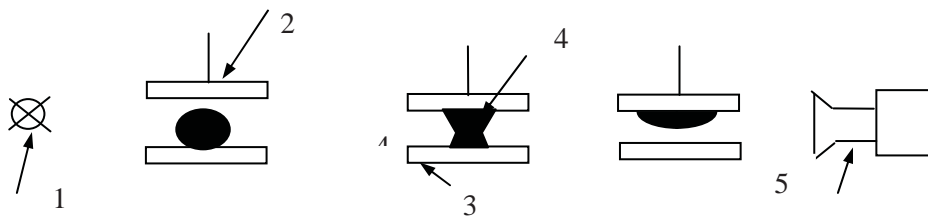


Рис. 1. Схема експерименту по вивченню кінетики змочування та розтікання: 1 — освітлювач; 2 — пластинка із досліджуваного матеріалу; 3 — інертна підкладка; 4 — крапля досліджуваного сплаву; 5 — швидкісна кінокамера

Fig. 1. Wetting and spreading kinetics experiment diagram: 1 — illuminator; 2 — plate of material studied; 3 — inert plate; 4 — drop of alloy studied; 5 — high-speed cinecamera

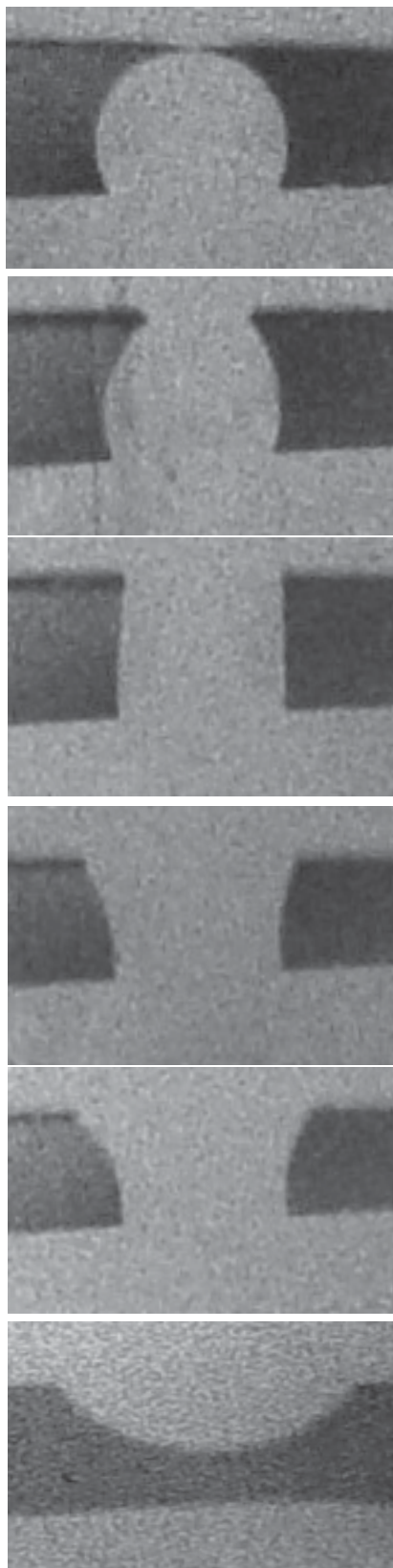


Рис. 2. Вибрані кадри із кінограми розтікання розплаву $\text{Cu}_{46}\text{Sn}_4\text{Ti}_{50}$ по поверхні підкладки із кубічного нітриду бору ($m_{\text{краплі}} = 0,62 \text{ г}$, $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 1500 \text{ кадр/с}$)

Fig. 2. Selected cinema frames of melt $\text{Cu}_{46}\text{Sn}_4\text{Ti}_{50}$ spreading process over cubic BN surface ($m_{\text{drop}} = 0,62 \text{ g}$, $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 1500 \text{ frames/s}$)

як видно, розплав цілком перетік з нижньої підкладки із CaF_2 на верхню із BN.

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 (рис. 3, криві 1, 3). Так, у даній системі $\text{Cu}_{46}\text{Sn}_4\text{Ti}_{50}$ — кубічний BN (при $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) величина θ_t спадає до 75 град приблизно за 0,1 с і наступне розтікання розплаву до кінцевого значення близько 25 град відбувається за $\sim 1,4 \text{ с}$. Додамо, що збіг кривих 1 та 3 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 $1,1 \cdot 10^3 \text{ град/с}$. Окрім експериментів по кінетиці розтікання для кубічного нітриду бору, аналогічні дослідження були проведені й для гексагональної модифікації BN. Як видно із рис. 3 (крива 2), хід кривої змочування гексагонального нітриду бору схожий з таким для кубічного нітриду бору (криві 1, 3). Проте виявляється дещо гірше змочування підкладки зазначеним активним сплавом, що може бути пояснено різною структурою зразків та різним ступенем шорсткості вивчених підкладок при їх однаковій обробці. Зазначимо, що отримані результати по

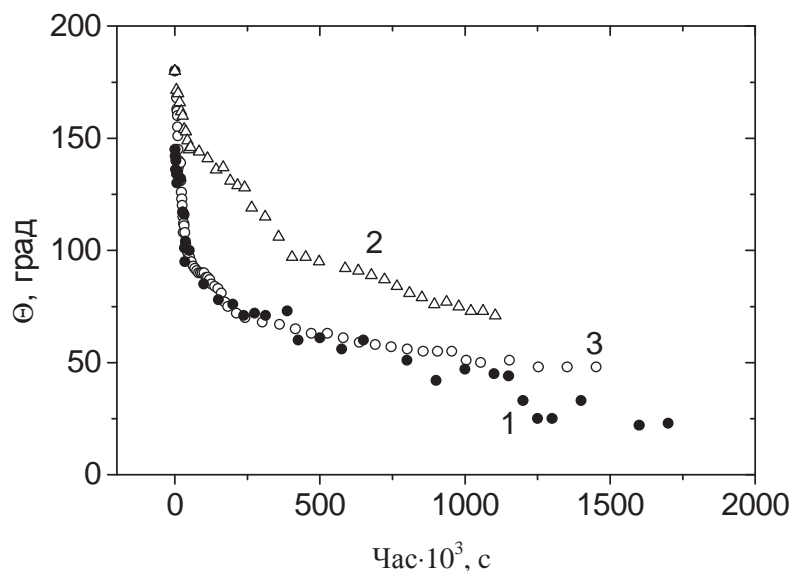


Рис. 3. Часові залежності контактного кута змочування для підкладки із кубічного (1, 3) та гексагонального нітриду бору (2) активним сплавом $\text{Cu}_{46}\text{Sn}_4\text{Ti}_{50}$. $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 1500$ кадр/с

Fig. 3. A plot of wetting contact angle vers. time for active melt $\text{Cu}_{46}\text{Sn}_4\text{Ti}_{50}$ on cubic BN (1, 3) and hexagonal BN (2) supports. $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 1500$ frames/s

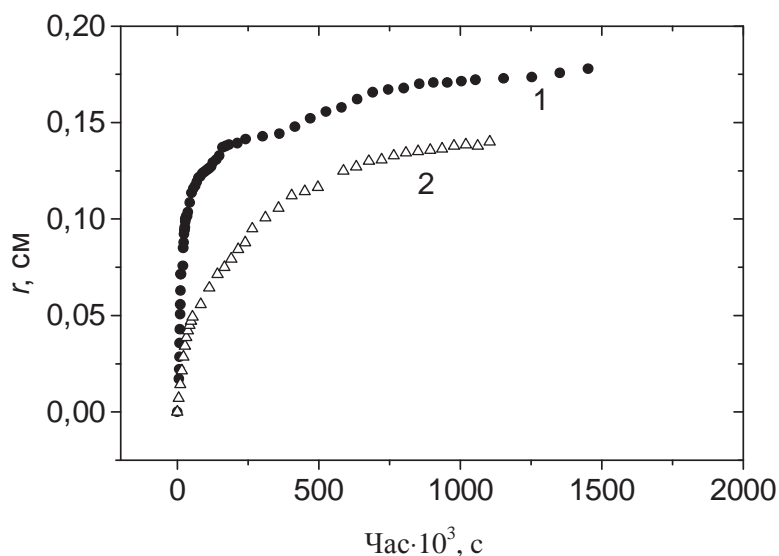


Рис. 4. Часові залежності радіуса краплі змочування для розплаву $\text{Cu}_{46}\text{Sn}_4\text{Ti}_{50}$ на підкладках кубічного (1) та гексагонального нітриду бору (2) у процесі розтікання розплаву. $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 1500$ кадр/с

Fig. 4. A plot of radius of wetting spot vers. time for active melt $\text{Cu}_{46}\text{Sn}_4\text{Ti}_{50}$ on cubic BN (1) and hexagonal BN (2) supports. $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 1500$ frames/s

кінетиці змочування у якісному відношенні подібні до отриманих раніше для інших керамічних підкладок [9, 10].

Часові залежності радіуса краплі змочування для розплаву $\text{Cu}_{46}\text{Sn}_4\text{Ti}_{50}$ на підкладках із кубічного та гексагонального нітриду бору у процесі розтікання розплаву наведені на рис. 4. Визначені з цих залежностей початкові швидкості розтікання складають приблизно 10 см/с. Порівняння з дослідженими раніше керамічними підкладками, де були зафіксовані більші швидкості розтікання розплаву, затруднено через нижчу температуру у даному досліді. Додамо, що розтікання активного сплаву по підкладці із гексагонального BN (що змочується гірше) відбувається повільніше, ніж по підкладці із кубічної модифікації (що змочується краще).

Висновки

Методом високошвидкісної профільної кінозйомки проведено експериментальне дослідження кінетики швидкого нерівноважного змочування та розтікання адгезійно-активного розплаву $\text{Cu}_{46}\text{Sn}_4\text{Ti}_{50}$ по поверхнях кубічного та гексагонального нітриду бору. Встановлено, що контактні кути виявляють експоненціальний спад із часом; швидкості змочування складають приблизно $1,1 \cdot 10^3$ град/с. Із аналізу отриманих даних та їх порівняння з раніше одержаними результатами витікає, що вірогідним механізмом, який лімітує переміщення рідини на стадії швидкого розтікання, є хімічна взаємодія рідина—тверде тіло (тобто утворення зв'язків рідина—тверде тіло).

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 α -SiC // *Ibid.* — P. 143—147.
4. *Chung Y-S., Iseki T.* // *Ceram J. Soc. Jap. Int. Ed.* — 1990. — **98**. — 583 p.
5. *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.
6. *Попель С. И.* Кинетика растекания расплавов по твердым поверхностям и кинетика смачивания // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 1976. — № 1. — С. 3—28.
7. *Найдич Ю. В., Забуга В. Р., Перевертайло В. М.* Температурная зависимость кинетики растекания в системах с различным типом взаимодействия контактирующих фаз // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 1992. — № 27. — С. 23—34.

8. *Еременко В. Н., Кострова Л. И., Лесник Н. Д.* Влияние взаимной растворимости контактирующих фаз на кинетику растекания в системе железо—медь // Там же. — 1992. — № 28. — С. 12—17.
9. *Найдіч Ю. В., Григоренко М. Ф., Полуянська В. В.* Кінетика змочування та розтікання Ni та NiPd розплавів по поверхням карбіду кремнію та скловуглецю // Там же. — 1999. — № 34. — С. 18—26.
10. *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. Міжнарод. конф. “Современное материаловедение: достижения и проблемы”, Киев, Украина, 2005. — С. 623—624.
11. *Найдіч Ю. В., Перевертайло В. М., Неводник Г. М.* Изучение кинетики растекания металлов по твердым поверхностям // Порошковая металлургия. — 1972. — № 7. — С. 51—55.
12. *Найдіч 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 01.11.07

Grigorenko M. F., Poluyanskaya V. V., Chernigovtsev E. P.

The wetting and spreading kinetics studies of adhesive-active Cu—Sn—Ti melts over superhard materials surfaces of BN

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