

Ю. В. Найдіч, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк, Є. Ф. Кузьменко\*

## КІНЕТИКА ДИСПЕРГУВАННЯ ПРИ ВІДПАЛІ У ВАКУУМІ НІОБІЄВИХ ТА ГАФНІЄВИХ НАНОПЛІВОК, НАНЕСЕНИХ НА НЕОКСИДНІ МАТЕРІАЛИ

Досліджено кінетику диспергування ніобієвих та гафнієвих наноплівки завтовшки 100 нм, які нанесені на зразки з кераміки на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і скловуглецю та відпалені у вакуумі при температурах 1200—1400 °С впродовж різних часових проміжків (2—20 хв). Встановлено, що інтенсивність диспергування сполучень плівка—неметал в однакових режимах відпалу різна. В наноплівках на кераміці на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  певні структурні зміни спостерігаються вже після відпалу при 1200 °С, а при температурі 1300 °С ці плівки вже значно диспергують, в той час як плівки на скловуглеці зазнають зміни лише після відпалу при 1400 °С.

**Ключові слова:** кінетика, диспергування, ніобієва наноплівка, гафнієва наноплівка, відпал, безкисневі неорганічні матеріали.

### Вступ

З'єднання кераміки та інших неметалевих матеріалів з металами із застосуванням металевих припоїв та деформуємих прокладок широко використовується в сучасній техніці. 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 до металевих матеріалів і забезпечують добре розтікання металевих припоїв і взаємодію на межі припій—тверді поверхні, що мають бути з'єднані.

Найчастіше для паяння використовують титан [1—7], для цих цілей також застосовують ніобій та гафній [8—15], які становлять значний інтерес для отримання з їх допомогою високотемпературних з'єднань кераміки з керамікою та металами. Перспективним є застосування ніобію та гафнію у вигляді тонких плівок, зокрема наноплівки, що дає змогу розробляти технології одержання прецизійних та міцних з'єднань різнорідних матеріалів.

Тонкі плівки металів (в інтервалі нанотовщин), що нанесені на неметалеві неорганічні матеріали, мають першорядне значення при

---

\* Ю. В. Найдіч — академік НАН України, доктор технічних наук, професор, завідувачий відділом, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ; І. І. Габ — кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; Б. Д. Костюк — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; Т. В. Стецюк — науковий співробітник цієї ж установи; Є. Ф. Кузьменко — науковий співробітник, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля, м. Київ.

процесах з'єднання (паяння) неметалів (кераміка, скло, монокристали, вуглецеві матеріали, надтверді матеріали). Металізація поверхонь таких матеріалів забезпечує достатнє змочування їх розплавленими металами, що визначає саму технологічну можливість формування паяного з'єднання, а також обумовлює міцність та інші властивості з'єднань.

Оскільки при паянні або зварюванні 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 завтовшки 100 нм, становить не тільки пізнавальний інтерес, але й практичне значення для розробки технологічних режимів з'єднання неметалевих матеріалів.

Раніше нами досліджено кінетику диспергування при відпалі у вакуумі ніобієвих та гафнієвих наноплівок, нанесених на оксидні матеріали (сапфір, кераміку на основі  $Al_2O_3$  та  $ZrO_2$ ). При цьому виявлено, що плівки ніобію та гафнію на всіх досліджених оксидах інтенсивно розпадаються при високих температурах (1500 °С) при достатньо тривалих витримках відпалу. Висока температура розпаду плівок ніобію та гафнію обумовлена високою адгезією їх до поверхні оксидів.

Оскільки нітрид кремнію та скловуглець широко застосовуються в техніці, використання металевих покриттів наноплівками ніобію та гафнію на цих матеріалах та дослідження поведінки цих покриттів при відпалі становить як науковий, так і практичний інтерес.

Товщина металевих покриттів 100 нм нами була вибрана з огляду на те, що, як показали наші попередні дослідження, добре змочування металевими припійними розплавами забезпечують плівки завтовшки 40—60 нм. Використання більш товстих шарів плівок призводить до труднощів: слабка початкова адгезія нанесеної плівки до основи при невисоких температурах, звичайно не вищих ~100 °С (при цьому діють лише слабкі фізичні сили типу ван-дер-вальсової взаємодії), а також напруження у міжфазній зоні плівка—основа (кристалізаційного та іншого характеру) ведуть до самовільного відшарування плівки від підкладки внаслідок, зокрема, різниці коефіцієнтів термічного розширення матеріалу плівок та основи.

Виконання досліджень кінетики диспергування при відпалі у вакуумі ніобієвих та гафнієвих наноплівок, нанесених на неоксидні матеріали, і є одним з головних завдань даної роботи.

### *Матеріали та методика експерименту*

Зразки підкладок були виготовлені з кераміки на основі  $Si_3N_4$  та скловуглецю і являли собою невеликі тонкі пластинки розмірами 4x3x1 мм. Одна з плоских поверхонь кожного зразка добре відполірована до шорсткості  $R_z = 0,03—0,05$  мкм. Після полірування всі зразки ретельно знежирені та відпалені в вакуумі при температурі 1100 °С впродовж однієї години.

На відпалені поверхні зразків наносили електронно-променевим розпиленням плівки гафнію та ніобію завтовшки 100 нм впродовж 10 хв. Зразки в процесі нанесення плівок нагрівались не більш як на 100 °С, а товщину покриття вимірювали спеціальним кварцовим резонатором, який

знаходився у вакуумній камері електронно-променевої установки ЕЛУ-2 поруч зі зразками. Якість нанесених плівок контролювали за допомогою металографічного мікроскопу ХЛ-17. Зразки з нанесеними на них ніобієвими та гафнієвими плівками відпалювали у вакуумній камері впродовж різних проміжків часу (від 2 до 20 хв) та при різних температурах (від 1200 до 1600 °С) у вакуумі не гірш, ніж  $2 \cdot 10^{-3}$  Па.

Відпалені зразки досліджували за допомогою скануючих електронних мікроскопів JSM-6700 F, ZEISS EVO SO XVP та атомно-силового мікроскопу NanoScope IIIa, отримуючи при цьому мікрофотографії. З використанням цих мікрофотографій визначено площі островців металу на поверхні неметалевих зразків планіметричним методом зважування, тобто визначення маси вирізаних елементів металізованих поверхонь зразків [16]. Отримані експериментальні дані оброблено у вигляді графіків, які демонструють залежність площ поверхонь зразків, вкритих ніобієвими та гафнієвими наноплівками, від параметрів відпалу (температура, час).

### *Результати досліджень та їх обговорення*

При напиленні ніобію та гафнію на нітриді кремнію та скловуглеці утворюється суцільна однорідна плівка, яка має однаковий зовнішній вигляд незалежно від матеріалу підкладки (рис. 1).

Відпал плівок у вакуумі був обмежений як за температурою, так і за часом. Зразки нітридокремнієвої кераміки, вкритої плівками обох металів, відпалювали при температурах не більших 1300 °С, оскільки при більш високих температурах відбувається руйнування самої кераміки і з тієї ж причини температура відпалу скловуглецевих підкладок, металізованих цими металами, була обмежена величиною 1400 °С. Максимальний час відпалу при кожній температурі складав 20 хв, виходячи з нашого попереднього досвіду і з тих міркувань, що цього часу досить як для завершення в основному змін в структурах плівок, так і для розтікання по них розтоплених припоїв у випадку використання цих покриттів для паяння. При відпалі плівок на обох неметалах при температурах до 1200 °С в них не відбувалося ніяких змін і лише при граничній витримці (20 хв) при 1200 °С плівка ніобію на нітриді кремнію почала розтріскуватися (рис. 2, 1а), а в структурі плівки гафнію також відбулися невеликі зміни (рис. 2, 1б). Відпалені в тих же умовах плівки ніобію (рис. 2, 2а) та гафнію на скловуглеці практично не зазнали змін, особливо це стосується гафнієвої плівки (рис. 2, 2б).

При подальшому підвищенні температури до 1300 °С диспергування плівок на нітриді кремнію значно прискорилось. Так, уже після 10 хв відпалу плівки обох металів розтріскались (рис. 3), після 20 хв витримки плівка ніобію не тільки розпалася на фрагменти, але й провзаємодіяла з поверхнею нітриду кремнію, зруйнувавши її (рис. 4, 1), а плівка гафнію перетворилась на щільне скупчення округлих зерен майже однакового розміру (рис. 4, 2), висота яких сягала 200 нм.

Як уже відзначалось, відпал плівок ніобію і гафнію на нітриді кремнію було припинено при 1300 °С через можливе руйнування його поверхні при подальшому підвищенні температури відпалу, а плівки обох металів

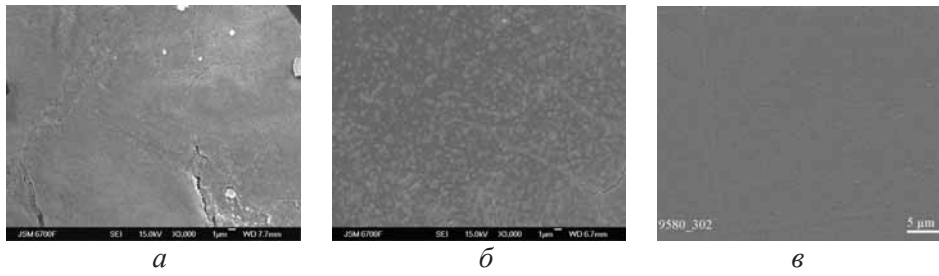


Рис. 1. Вихідна плівка металу (x3000) завтовшки 100 нм на безкисневих неорганічних матеріалах: *a* — ніобій на кераміці на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; *б* — ніобій на скловуглеці; *в* — гафній на скловуглеці

Fig. 1. Initial metallic film (x3000) 100 nm thickness onto different oxygen-free inorganic materials: *a* — niobium onto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics; *б* — niobium onto carbon glass; *в* — hafnium onto carbon glass

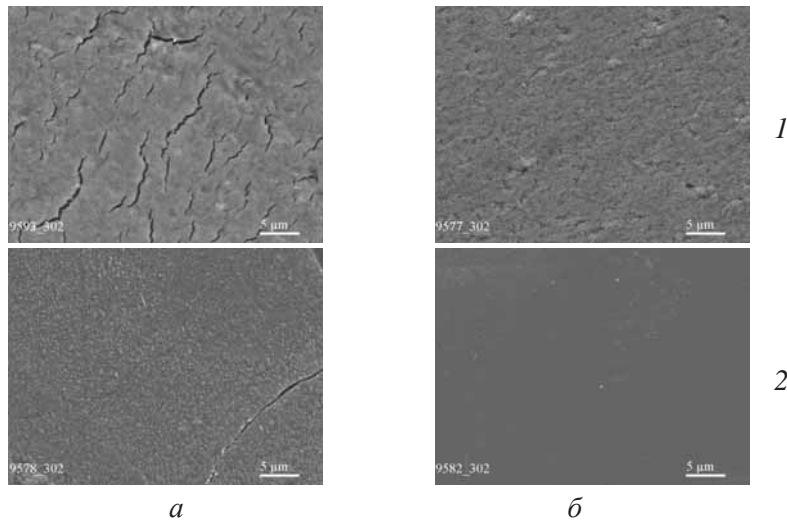


Рис. 2. Плівка металу (x3000) завтовшки 100 нм на нітридокремнієвій кераміці (1) та скловуглеці (2), відпалена при 1200 °C впродовж 20 хв у вакуумі: *a* — ніобій; *б* — гафній

Fig. 2. Metallic film (x3000) 100 nm thickness onto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics (1) and carbon glass (2) which was annealed at 1200 °C in vacuum during 20 min: *a* — niobium; *б* — hafnium

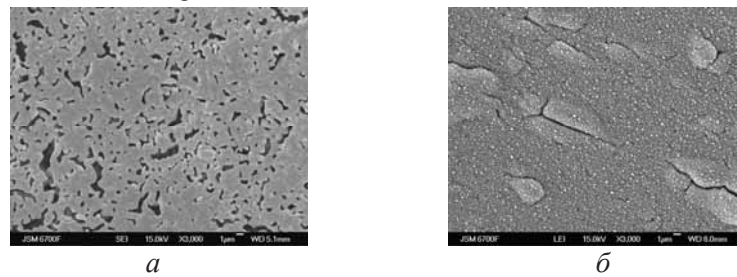


Рис. 3. Плівка металу (x3000) завтовшки 100 нм на нітридокремнієвій кераміці, відпалена при 1300 °C впродовж 10 хв у вакуумі: *a* — ніобій; *б* — гафній

Fig. 3. Metallic film (x3000) 100 nm thickness onto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics which was annealed at 1300 °C in vacuum during 10 min: *a* — niobium; *б* — hafnium

на скловуглеці відпалювали при 1400 °С. В плівці ніобію помітні зміни структури з'явилися після 10 хв відпалу (рис. 5) і при цьому цілісність плівки практично не була порушена і збереглася при збільшенні часу відпалу до 20 хв при 1400 °С.

Плівка гафнію на скловуглеці поводи́ла себе в результаті відпалу при 1400 °С дещо інакше: вже після 5 хв відпалу в ній відбулися значні структурні зміни, після 10 хв плівка почала диспергувати, а після 20 хв плівка суттєво диспергувала (рис. 6).

На рис. 7 наведено графіки кінетики диспергування при відпалі ніобієвої та гафнієвої наноплівки на нітридокремнієвій кераміці та скловуглеці. Видно, що ніобієва наноплівка після відпалу її при 1200 °С практично зберігає свою суцільність, а в результаті тривалого відпалу (20 хв) при 1300 °С розпадається і її залишки вкривають лише 50% поверхні кераміки.

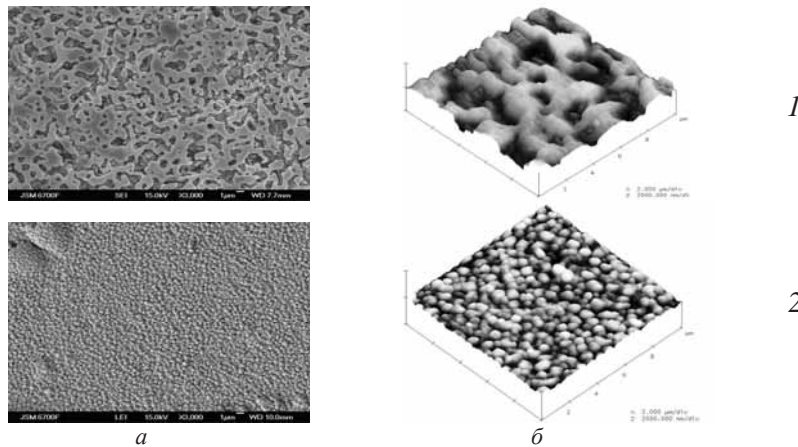


Рис. 4. Плівки ніобію (1) та гафнію (2) завтовшки 100 нм на нітридокремнієвій кераміці, відпалені при 1300 °С впродовж 20 хв у вакуумі: а — скануючий мікроскоп, x3000; б — атомно-силової мікроскоп

Fig. 4. Kind of niobium (1) and hafnium (2) films 100 nm thickness onto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics which was annealed at 1300 °C in vacuum during 20 min: a — scanning microscope, x3000; б — atomic-power microscope

Рис. 5. Плівка ніобію (x10 000) завтовшки 100 нм на скловуглеці, відпалена при 1400 °С впродовж 10 хв у вакуумі

Fig. 5. Niobium film (x10 000) 100 nm thickness onto carbon glass which was annealed at 1400 °C in vacuum during 10 min

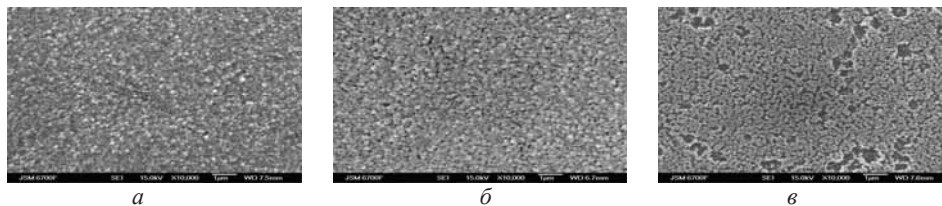
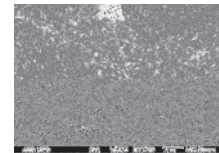


Рис. 6. Плівка гафнію (x3000) завтовшки 100 нм на скловуглеці, відпалена у вакуумі при 1400 °С впродовж 5 хв (а), 10 хв (б) та 20 хв (в)

Fig. 6. Hafnium film (x3000) 100 nm thickness onto carbon glass which was annealed at 1400 °C in vacuum during 5 min (a), 10 min (b) and 20 min (c)

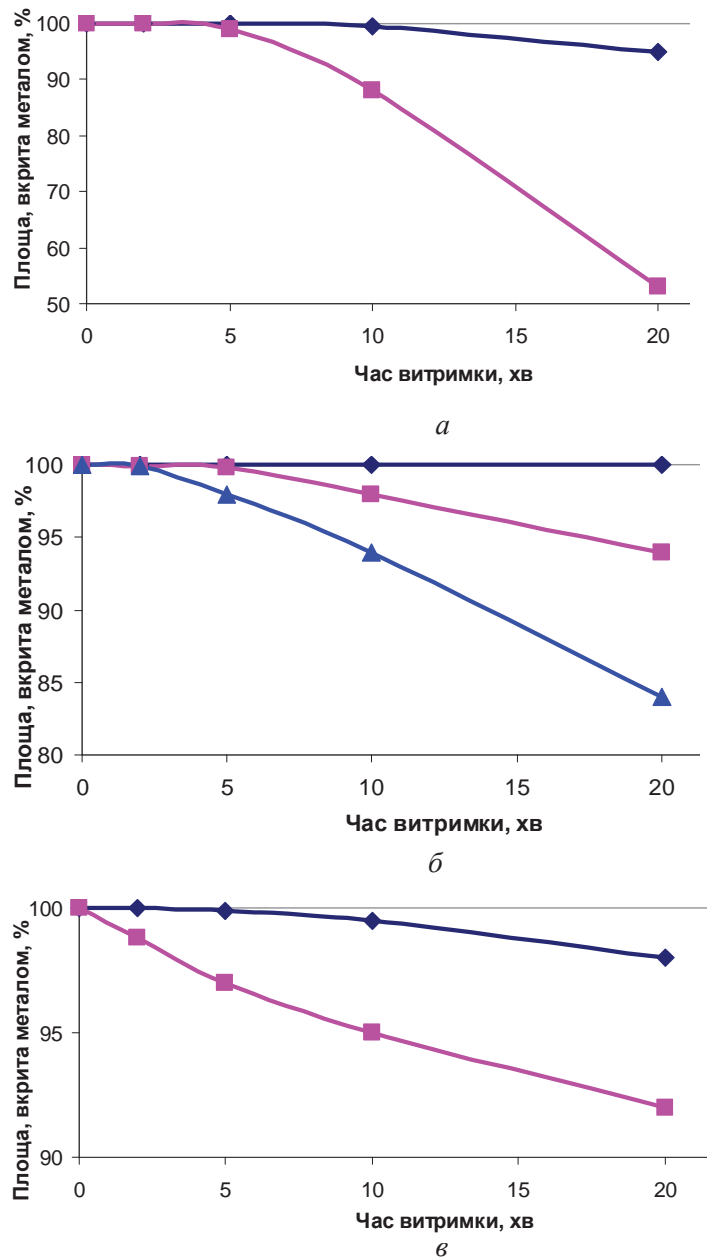


Рис. 7. Залежності ступеня диспергування металевієї плівки завтовшки 100 нм на безкисневих неорганічних матеріалах від часу відпалу при 1200 (◆), 1300 (■) та 1400 °C (▲): *а* — ніобій на кераміці на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; *б* — гафній на кераміці на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; *в* — гафній на скловуглеці

Fig. 7. Desperation degree dependence of metallic film 100 nm thickness onto oxygen-free inorganic materials from annealing time at 1200 (◆), 1300 (■) та 1400 °C (▲): *a* — niobium onto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics; *б* — hafnium onto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics; *в* — hafnium onto carbon glass

Отже, для паяння такі покриття можна використовувати до 1200 °С без обмежень, а при 1300 °С процес паяння має бути обмежений десятками хвилинами, коли плівка вкриває більш ніж 80% поверхні кераміки. Для паяння склоуглецю при 1400 °С придатна металізація його обома металами, оскільки ці плівки навіть при тривалому (20 хв) відпалі при 1400 °С вкривають 85—95% його поверхні.

### **Висновки**

Враховуючи ту обставину, що плівки обох металів як на нітриді кремнію, так і на склоуглеці навіть після 20 хв відпалу при температурах 1300 °С для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> та 1400 °С для склоуглецю вкривають не менше 85% площі поверхонь досліджених неметалів, ці плівки можна рекомендувати для застосування при паянні вкритими ними кераміки на основі Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> та склоуглецю при умовах проведених досліджень (час, температура) відповідними металевими припоями.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована кинетика диспергирования ниобиевых и гафниевого нанопленок толщиной 100 нм, нанесенных на поверхность керамики на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и стеклоуглерода и отожженных в вакууме при температурах 1200—1400 °С в течение различных промежутков времени (2—20 мин). Установлено, что интенсивность диспергирования соединений пленка—неметалл при одинаковых режимах отжига разная. В нанопленках на керамике на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> определенные структурные изменения наблюдаются уже после отжига при 1200 °С, а при температуре 1300 °С эти пленки уже значительно диспергируют, в то время как пленки на стеклоуглероде изменяются только после отжига при 1400 °С.

**Ключевые слова:** кинетика, диспергирование, ниобиевые нанопленки, гафниевого нанопленки, отжиг, бескислородные неорганические материалы.

1. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
2. *Nikolas M.* Physical aspect of liquid metals // *Ingenierus Blad.* — 1974. — **43**, No. 5. — P. 139—143.
3. *Коганицкая Е. В.* Спаи керамики с активными металлами // *Электроника.* — 1959. — № 4. — С. 86—93.
4. *Harding F. L.* Wetting of ceramic oxides by molten metals under ultrahigh vacuum / F. L. Harding, D. R. Rossington // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1970. — **53**, No. 2. — P. 87—90.
5. *Найдич Ю. В.* Пайка неметаллических материалов с металлами в вакууме заливкой припоя в паяльный зазор // *Сварочное производство.* — 1989. — № 2. — С. 12—14.
6. *Rhee S. K.* Wetting ceramic by liquid metals // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1971. — **54**, No. 7. — P. 332—334.
7. *Метелкин И. И.* Сварка керамики с металлами / И. И. Метелкин, М. А. Павлов, Н. В. Поздеева. — М.: Металлургия, 1977. — 160 с.
8. *Мельников В. В.* Изучение адгезии пленок ниобия на разноориентированных поверхностях  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / В. В. Мельников,

- С. В. Еремеев, С. Е. Кулькова // Журн. техн. физики. — 2011. — **81**, вып. 10. — С. 114—121.
9. *Qiao-ying T.* Infiltration bonding C/SiC composite and niobium [J] / T. Qiao-ying, C. Lai-fei, Z. Li-tong // J. of Aviation Mater. — 2004. — **24**, No. 1. — P. 53—56.
  10. *Masaaki N.* Bonding behavior between niobium and reaction-sintered SiC / N. Masaaki, S. Tohru, O. Ikuo // Transaction of JWRI. — 1988. — **17**, No. 2. — P. 67—71.
  11. *Shalz M. L.* Ceramic joining III. Bonding of alumina via Cu/Nb/Cu interlayers / [M. L. Shalz, B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia et al.] // J. Mater. Sci. — 1994. — **29**, No. 14. — P. 3678—3690.
  12. *Marks R. A.* Ceramic joining IV. Effects of processing conditions on the properties of alumina joined via Cu/Nb/Cu interlayers / R. A. Marks, J. D. Sugar, A. M. Glaeser // Ibid. — 2001. — **36**, No. 23. — P. 5609—5624.
  13. *Marks R. A.* Joining of alumina via copper/niobium/copper interlayers / [R. A. Marks, D. R. Chapmen, D. T. Danielson et al.] // Acta Mater. — 2000. — **48**, No. 18—19. — P. 4425—4438.
  14. *Габ И. И.* Контактное взаимодействие оксидных материалов с тугоплавкими металлами при высокотемпературной твердофазной сварке давлением / [И. И. Габ, В. С. Журавлев, Д. И. Куркова и др.] // Порошковая металлургия. — 1997. — № 7/8. — С. 69—74.
  15. *Каракозов Э. С.* О механизме образования соединения при сварке в твердом состоянии керамики из окиси алюминия с ниобием / [Э. С. Каракозов, И. С. Котелкин, Г. Н. Матвеев и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 1968. — № 3. — С. 123—128.
  16. *Найдич Ю. В.* Исследование процессов соединения (пайки) керамических материалов с использованием нанопленок металлов / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк и др.] // Доп. АН України. — 2007. — № 35. — С. 97—104.

Надійшла 03.07.12

**Naidich Yu. V., Gab I. I., Stetsyuk T. V., Kostyuk B. D., Kuzmenko E. F.**

**Kinetics of dispersion of niobium and hafnium nanofilms deposited onto oxygen-free inorganic materials which was a result of annealing them in vacuum**

Dispersion kinetics which is proceeds in niobium and hafnium nanofilms by thickness of 100 nm deposited onto oxygen-free inorganic materials as a result of them annealing in vacuum at temperatures 1200—1400 °C during various time (2—20 min) is investigated. It is established, that dispergation intensity of film—nonmetal joints at identical modes annealing is different. In nanofilms which were deposited onto ceramics on basis Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> the certain structural changes are observed already after annealing at 1200 °C, and at temperature 1300 °C these films already are considerably dispergated while the films deposited onto carbon glass are changed only after annealing at 1400 °C.

**Keywords:** kinetics, dispersion, niobium nanofilms, hafnium nanofilms, annealing, oxygen-free inorganic materials.