

Козлова Ольга Владимировна

РЕАКЦИОННОЕ СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ В СИСТЕМЕ МЕДЬ-
КОРУНД.

Специальность – 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2009

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и Национальном Политехническом Институте Гренобля (Франция).

Научный руководитель: К.ф.-м.н., доц. Родин Алексей Олегович

Официальные оппоненты:

К.ф.-м.н. Протасова Светлана Георгиевна (ИФТТ РАН)

Д.ф.-м.н. Разумовский Игорь Михайлович (ОАО «Композит»)

Ведущая организация:

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина»

Защита диссертации состоится «22» октября 2009 г. в 15 час 30 мин на заседании Диссертационного Совета Д 212.132.08

в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, Москва, Ленинский проспект, д.4, в ауд. Б-436.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Автореферат разослан «22» сентября 2009 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
д. ф.-м. н., проф.

Мухин С.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Соединение металла с керамикой является важным технологическим процессом при решении многих прикладных задач в различных отраслях промышленности. Этот процесс находит широкое применение в промышленной электронике (подложки интегральных схем, конденсаторы, теплоотводы), в медицине (протезы), в изготовлении электрооборудования (вакуумные выключатели) и в других областях производства. Соединения металл-керамика должны быть вакуумно-плотными и обладать высокой механической прочностью.

В настоящее время соединение металла с корундом при высоких температурах реализуется с помощью пайки. Процесс пайки заключается в плавлении металлического припоя, помещенного между двумя подложками. Данный способ соединения возможен только в том случае, когда жидкий припой хорошо смачивает обе поверхности подложек, а после охлаждения затвердевшая жидкость имеет хорошую адгезию с ними.

Хорошо известно, что корунд не смачивается металлическими расплавами на основе меди и серебра. Поэтому для улучшения смачивания корунда используют стандартную Mo-Mn+Ni металлизацию, которая представляет собой многостадийный процесс, включающий нанесение металлических покрытий и комплексную термообработку. Этот метод является трудоемким, дорогостоящим и низкотехнологичным. В связи с этим необходимо выбрать такие припои, которые обеспечивают смачивание металла и корунда одновременно, что возможно добиться при использовании реактивной пайки, то есть пайки с использованием припоя, компоненты которого реагируют с подложками.

Известно, что титан улучшает смачиваемость и растекаемость жидких металлов по поверхности корунда. Термодинамические аспекты реакционного смачивания корунда расплавами на основе Cu-Ag-Ti уже хорошо изучены [1-4], но кинетические закономерности реакционного смачивания еще не определены. Результат реакционной пайки зависит не только от смачиваемости поверхностей, но и от параллельных процессов, связанных, например, с частичным растворением материалов подложек, которые могут менять активность элементов припоя.

В этой связи актуально экспериментальное исследование и анализ кинетики смачивания корунда расплавами на основе Cu-Ag-Ti, а также изучение физико-химических и механических свойств соединений системы медь/корунд, выполненных с помощью реакционной пайки.

Решение этих задач позволит оптимизировать способы получения соединений медь/корунд.

Цель диссертационной работы.

Экспериментально исследовать кинетику смачивания корунда расплавами на основе Cu-Ag-Ti, изучить физико-химические и механические свойства соединений системы медь/корунд, выполненных с помощью реакционной пайки.

Основные задачи, которые решались для поставленной цели:

1. Экспериментальное изучение кинетики смачивания корунда расплавами на основе Cu-Ag-Ti.
2. Изучение влияния концентрации титана, температуры и времени процесса на физико-химические свойства соединений системы медь/корунд.
3. Сравнительный анализ механических свойств и плотности соединений, полученных при различных условиях реализации процессов пайки.
4. Изучение влияния параметров реакционной пайки на механическую прочность соединений системы медь/корунд.
5. Определение величины работы адгезии на поверхности медь/корунд.
6. Оценка эффективности использования реакционной пайки на промышленных прототипах.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- впервые исследована кинетика смачивания корунда расплавами на основе меди, серебра и титана с помощью метода дозированной капли.
- установлено, что процесс смачивания корунда расплавами на основе Cu-Ag-Ti может протекать в три стадии.
- установлено влияние объема жидкой фазы на формирование реакционных слоев на межфазных границах при малых концентрациях титана.
- установлено, что микроструктуру паяного шва определяет не только исходный состав материала припоя, но и дополнительное растворение меди в припое.
- предложены условия реализации реакционной пайки соединения медь/корунд.
- предложена схема испытаний на вытяжку сферической лунки с помощью пуансона для классификации прочности паяного шва соединения медь/корунд в зависимости от концентрации титана.

Практическую ценность результатов работы представляют оптимизированные параметры реакционной пайки для получения соединений медь/корунд с заданными свойствами, которые нашли свое применение в технологии припаивания металлических крышек к керамическим трубкам вакуумных выключателей высокого напряжения «Эволис» на предприятии Шнайдер Электрик.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментальных исследований процесса смачивания корунда расплавами Cu-Ag-Ti.
- влияние концентрации титана на микроструктуру и реакционную способность на межфазных границах соединений медь/корунд, выполненных реакционной пайкой.

- сравнение прочности соединений медь/корунд, выполненных нереакционной и реакционной пайками.
- зависимость механической прочности соединений медь/корунд, выполненных реакционной пайкой, от концентрации титана в припое.

Апробация работы.

Основные результаты работы были доложены на конференциях:

Международный симпозиум «11th International Ceramics Congress, CIMTEC» (Асиреаль, Италия, июнь 2006).

Международная конференция «5th International Conference High Temperature Capillarity, НТС» (Аликанта, Испания, март 2007).

Международная конференция «8th International Conference: Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding, LOT 2007» (Ахен, Германия, июнь 2007).

Международная конференция «EUROMAT, Symposium – C21 Joining: Processes» (Нюрнберг, Германия, сентябрь 2007).

Международная конференция «4th International Brazing and Soldering Conference, IBSC 2009» (Орландо, Флорида, США, апрель 2009).

Международная конференция «6th International Conference High Temperature Capillarity, НТС» (Афины, Греция, май 2009).

Международная конференция «12th International Conference on Fracture, ICF 12», (Оттава, Онтарио, Канада, июль 2009).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 6 работ, в том числе в изданиях рекомендованных ВАК. Имеется 1 патент на изобретение.

Объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованных источников.

Работа содержит 179 страниц текста, 128 рисунков, 31 таблицу, 100 наименований библиографии и 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации. Изложены цели и задачи диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе кратко описаны основные уравнения смачивания, определяющие равновесный угол смачивания, как на идеальных, так и на реальных поверхностях. Сделан краткий литературный обзор результатов реакционного и нереакционного динамического смачивания.

Жидкие металлы, характеризующиеся малой вязкостью, при отсутствии химической реакции с подложкой очень быстро растекаются по поверхности. Для миллиметровых капель время растекания составляет менее 10^{-2} секунды, что на несколько порядков ниже значения времени растекания при растворении или образовании на межфазной границе смоченного объемного слоя. Поэтому реакционное смачивание контролируется не вязким сопротивлением, а либо реакциями, протекающими на межфазной границе, либо диффузией активных

элементов, участвующих в данных реакциях. Растекание с образованием новой фазы подробно разобрано как в случае диффузионного контроля (модель Мортенсена), так и в случае химического контроля (модель Дезелюса).

При описании смачивания твердых металлов жидкими показано, что смачивание имеет место если равновесный угол смачивания $\theta < 90^\circ$ и чаще при $\theta < 90^\circ$, что типично при отсутствии окисления металлической подложки.

Рассмотрены методы снижения угла смачивания для ионоковалентных оксидов. При добавлении к жидкому металлу элементов, имеющих высокое сродство к кислороду, смачивание заметно улучшается. К сожалению, такие «неактивные» добавки не позволяют достичь значения угла смачивания намного ниже 90° [5-7]. Однако при использовании, например, титана, приводящего к образованию металлической объемной фазы на межфазной границе, значение угла смачивания может снижаться до значений $10-20^\circ$ [1].

Приведено описание двух схем пайки: сэндвич и капиллярная пайка. Особое внимание обращено на роль смачивания при заполнении зазора и на форму межфазных границ на микроскопическом уровне.

Приведен обзор данных о механических свойствах паяных швов, в частности, о возникновении внутренних напряжений при охлаждении.

Вторая и третья главы посвящены описанию экспериментальных методов исследования реакционного смачивания и растекания, и результатам проведенных исследований пары расплав (Cu-Ag-Ti)/корунд.

Были использованы методы лежащей и дозированной капли. Эксперименты по высокотемпературному смачиванию в вакууме проводили в двух вакуумных печах: с металлическим корпусом и с внутренней алуноводной трубкой, что обеспечивало разное парциальное давление кислорода в системе. Встроенная видеосистема позволяла проводить наблюдение за изменением профиля капли во времени. Запись и обработку изображений вели с помощью компьютерной программы «Drop Shape Analysis». Структуру и строение межфазной границы расплав/подложка исследовали при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) (LEO Stereoscan 440, ZEISS Ultra 55) и анализа микропроб на микрозонде Castaing (CAMECA SX50).

Эксперименты по пайке были реализованы в вакуумной промышленной печи на предприятии Шнайдер Электрик г. Варс.

Эксперименты по смачиванию выполняли в высоком вакууме $6 \cdot 10^{-5}$ Па при 850°C в печи с металлическим корпусом. Все части держателя: поршень, дозатор и капилляр (внешний диаметр равен 1 мм, внутренний диаметр равен 0,6 мм, длина примерно равна 4 мм) изготовлены из корунда чистотой 99,99 %. В качестве подложек использовали сапфир чистотой 99,993 %. Средняя шероховатость поверхностей подложек R_a составляла несколько нм. Для данных экспериментов припой в форме фольги Cusil ABA (63 % Ag, 35,25 % Cu и 1,75 % Ti) плавил в дозаторе. Для определения массы капли подложку взвешивали до и после эксперимента.

На рис.1 представлены фотографии капли до ее высадки на подложку и в равновесии с подложкой.

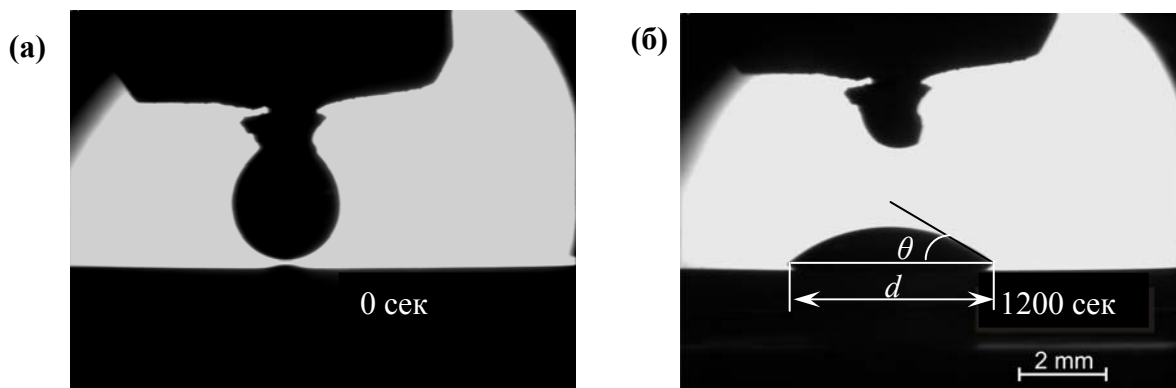


Рисунок 1. (а) Капля, выдавленная через керамический капилляр держателя; (б) Капля в равновесии с подложкой. $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В работе получена зависимость угла смачивания θ и d диаметра капли сплава Cu-Ag-Ti от времени (рис.2). Установлено, что при малых временах θ и d меняются очень быстро, затем скорость изменения резко падает, а после $t=700$ сек их значения становятся постоянными.

Кривые смачивания, полученные в ходе двух экспериментов при температурах $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеют одинаковый вид.

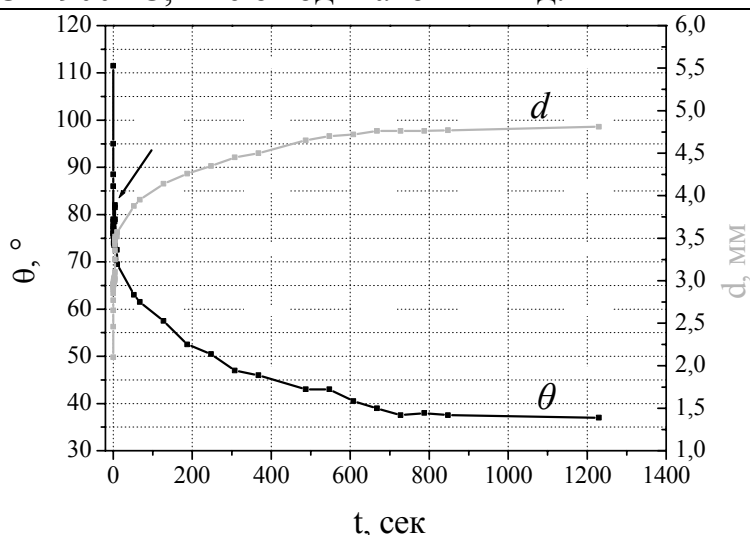


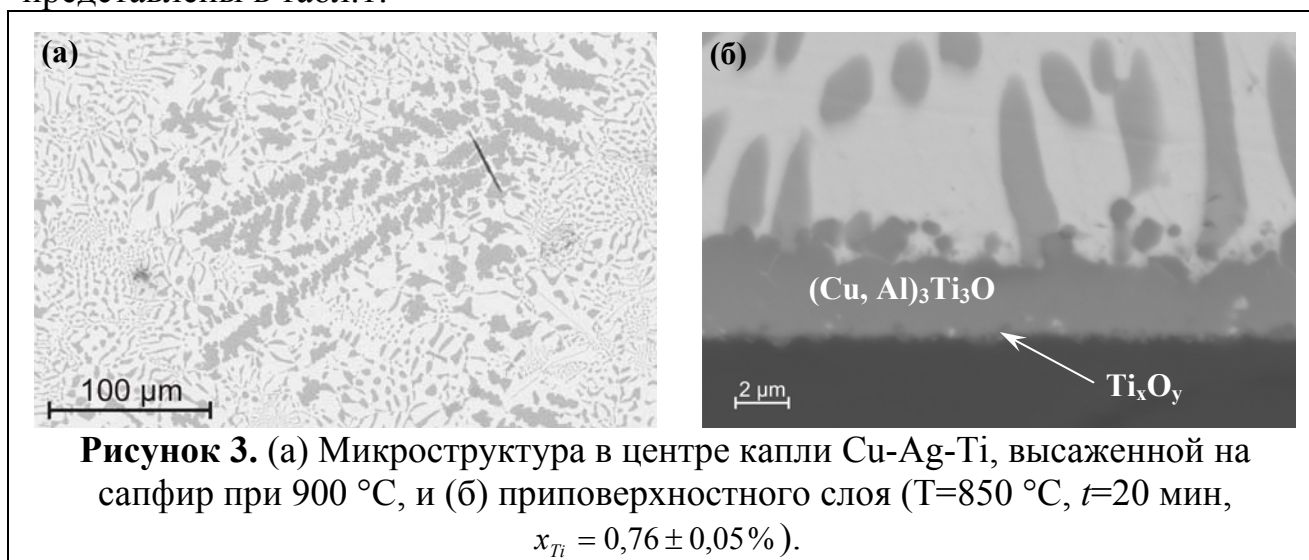
Рисунок 2. Зависимость угла смачивания и диаметра капли от времени для расплава Cu-Ag-Ti с $x_{Ti} = 0,76 \pm 0,05\%$ масс. при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масса капли равна $m=73$ мг. Момент отрыва капли от капилляра указан стрелкой.

Для изученных сплавов были определены значения переходного θ^* (соответствующего переходу с быстрого режима растекания на медленный) и конечного θ_f углов смачивания (табл.1). Заметим, что оба этих параметра меняются в зависимости от температуры и состава.

Таблица 1. Переходные θ^* и конечные углы смачивания θ_f для разных условий эксперимента. Масса для всех капель составляет $m=75 \pm 4$ мг.

$T, ^{\circ}\text{C}$	Состав капли, %	$\theta^*, ^{\circ}$	$\theta_f, ^{\circ}$	$t_r, \text{сек}$	$e_p, \text{мкм}$
850	$x_{Ti} = 0,76 \pm 0,05$	78	38	1200	$3,6 \pm 1,2$
	$x_{Ti} = 0,97 \pm 0,15$	84	<38	300	$2 \pm 0,4$
900	$x_{Ti} = 0,95 \pm 0,05$	90	25	1200	$4,0 \pm 1,2$

Микроструктура затвердевшего сплава состоит из эвтектики на основе Cu-Ag и дендритов меди, содержащих небольшое количество титана (4,7 %) (рис.3а). Необходимо отметить, что концентрация титана в каплях, высаженных на подложку, отличалась от исходной концентрации в припое, из-за реакции титана с материалом держателя. Поэтому ее определяли с помощью МРСА. Размер зоны анализа (300 x 600 мкм) был выбран таким образом, чтобы намного превышать размер дендритов. Полученные средние значения x_{Ti} представлены в табл.1.



Анализ реакционной зоны межфазной поверхности Cu-Ag-Ti/сапфир показал наличие двух слоев: тонкого слоя I (Ti_xO_y) и толстого слоя II ($Ti_3(Cu,Al)_3O$) (рис.3б и табл.2).

Таблица 2. Химический состав металлического соединения (слой II), образованного на межфазной границе расплав Cu-Ag-Ti/сапфир (МРСА)

$T, \text{ °C}$	O, ат. %	Al, ат. %	Ag, ат. %	Ti, ат. %	Cu, ат. %	$\frac{x_{Ti}}{x_{Cu} + x_{Al}}$
850	17,5	3,0	2,3	40,0	37,1	0,99
900	16,4	3,2	0,4	42,0	38,0	1,02

Чтобы определить причину возникновения режима быстрого растекания, наблюдаемого при углах $\theta > \theta^*$ (т.е. при коротких временах), напомним, что угол смачивания эвтектического расплава на основе Cu-Ag на корунде близок к 135° . При этом, в системе Cu-Ag/ Al_2O_3 для капель миллиметрового размера в режиме нереакционного смачивания равновесный угол смачивания достигается примерно за 1 мсек. Видно, что введение титана приводит к снижению значения угла со 135° до $\theta^* \approx 85^\circ$. Время же смачивания увеличивается в тысячи раз. Этот эффект может быть следствием процесса адсорбции титана на границе Cu-Ag/корунд. Поэтому данный этап растекания назовем растеканием, сопровождающимся адсорбцией.

Три режима растекания: нереакционный, адсорбционный и реакционный, установленные для системы CuAgTi/ Al_2O_3 , схематически показаны на рис.4.

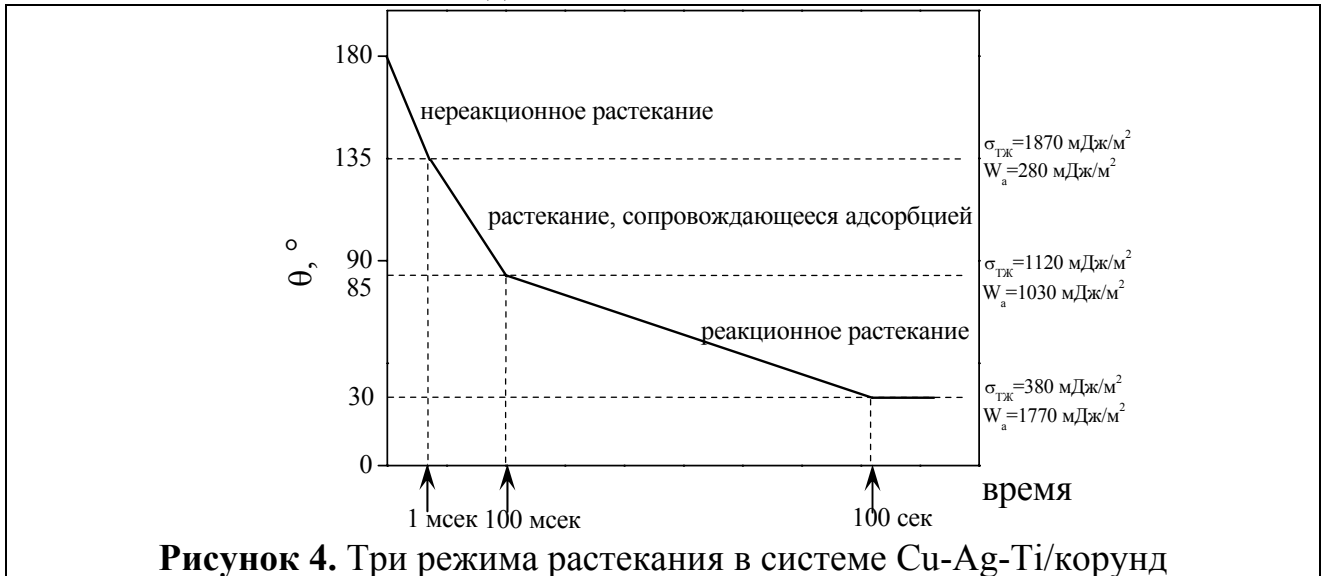
На рис.4 приведены характерные времена для трех режимов растекания, значения межфазной энергии $\sigma_{ТЖ}$ и работы адгезии W_a , рассчитанные с помощью формул:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} \quad (1),$$

где $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$ и $\sigma_{ЖГ}$ – удельные свободные поверхностные энергии границ раздела твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ, соответственно.

$$\cos \theta = \frac{W_a}{\sigma_{ЖГ}} - 1 \quad (2).$$

Для поверхностной энергии эвтектического расплава на основе Cu-Ag подставляем $\sigma_{ЖГ} = 950 \text{ мДж/м}^2$ [8] и для поверхностной энергии корунда $\sigma_{ТГ} = 1200 \text{ мДж/м}^2$ [9]. Отметим, что добавление титана приводит к увеличению почти на порядок работы адгезии W_a , от значений, типичных для слабых взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса), до значений, соответствующих сильным химическим взаимодействиям.



Таким образом, добавление титана в расплав на основе Cu-Ag понижает угол смачивания более чем на 100° , что соответствует увеличению величины работы адгезии почти на порядок. Причем влияние титана можно разделить на две четкие стадии:

- Растекание с хемосорбцией, обеспечивающее уменьшение угла смачивания с 135° до $80-90^\circ$.
- Реакционное растекание, вызванное образованием на межфазной границе металлического соединения $Ti_3(Cu,Al)_3O$, отвечающего за уменьшение угла до 30° .

Времена этапов растекания различны: время растекания в режиме адсорбции составляет порядка 10^{-1} сек, а время реакционного растекания близко к 10^2 сек. Результаты адсорбционного режима сопоставлены с двумя кинетическими моделями. Первая модель базируется на гипотезе диффузионного контроля при растекании [10]. Согласно модели скорость растекания $U = \frac{dr}{dt}$ в момент времени t пропорциональна углу смачивания в данный момент времени $\theta(t)$:

$$U = \frac{2 \cdot D \cdot F(t)}{e \cdot n_v} (C_0 - C_e) \cdot (\theta - \theta') \quad (3),$$

где D – коэффициент диффузии титана в жидкой фазе, e – толщина адсорбционного слоя на границе раздела трех фаз, n_v – количество молей титана в адсорбционном слое на единицу объема, $F(t)$ – постоянная, примерно равная 0,04, C_0 – начальная концентрация титана в расплаве, C_e – равновесная концентрация титана в адсорбционном слое и θ' – «мертвый угол», при котором большая часть титана, направленная к тройной линии, отклоняется в сторону поверхности, расположенной за тройной линией.

В то время как вторая модель предполагает, что растекание ограничено процессом адсорбции-десорбции, локализованным в области тройной линии [11]. Выражение для скорости смачивания имеет следующий вид:

$$U = 2K_{eq}\lambda \sinh\left\{\frac{\sigma_{жГ}(\cos\theta_F - \cos\theta)}{2nk_B \cdot T}\right\} \quad (4),$$

где

$$K_{eq} = \frac{k_B T}{h_p} \exp\left(-\frac{E_w}{Nk_B T}\right) \quad (5),$$

N – число Авогадро, h_p – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, n – количество адсорбционных мест на единицу площади ($n \approx \lambda^{-2}$) и E_w – энергия активации процесса адсорбции-десорбции на границе раздела трех фаз.

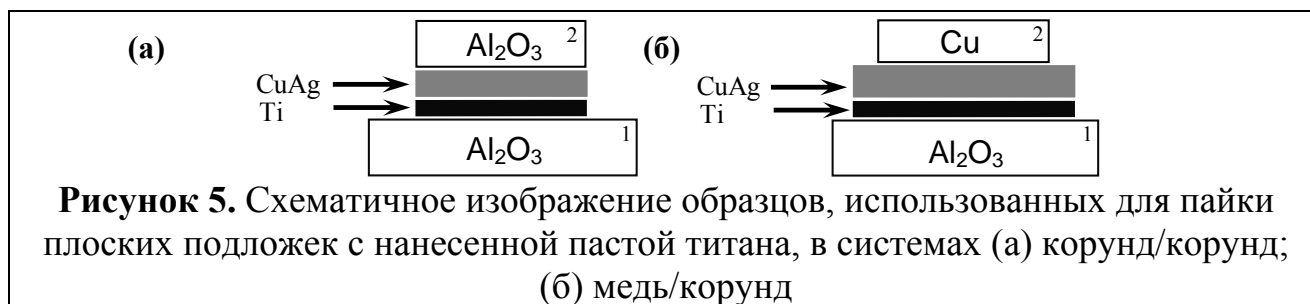
Показано, что обе модели позволяют качественно интерпретировать результаты настоящей работы.

В четвертой главе изложены основные результаты физико-химических исследований процессов, протекающих при реакционной пайке в системе медь/корунд. Используемая в работе методика учитывает два главных отличия пайки от смачивания: меньший объем жидкой фазы и наличие металла со стороны припоя, что влияет на микроструктуру и реакционную способность элементов на межфазных границах.

При проведении экспериментов, сравнивали два способа введения титана в систему. В первом случае, он был введен заранее (использовали коммерческий припой марки СВ4 – производитель фирма Brazetec) в виде фольги толщиной 100 мкм, содержащей 3 % титана. Во втором случае пасту титана (паста предоставлена фирмой Lucas-Milhaupt) наносили отдельно от материала припоя.

Для пайки использовали подложки корунда чистотой 99,5 %, предоставленные фирмой Coorstek. Средняя шероховатость поверхности подложек составила $R_a=0,4$ мкм. Подложки 1 и 2 имели размеры 25,4 мм x 25,4 мм x 1,0 мм и 20 мм x 20 мм x 1,0 мм, соответственно. В случае пайки меди с корундом подложка из корунда 2 была заменена медной подложкой, предоставленной фирмой Vignon Choquit (Cu чистотой 99,99 %), с размерами 15 мм x 15 мм x 1,5 мм.

Схематично, образцы представлены на рис.5. В случае пайки меди с корундом (рис.5б) использовали медную подложку с меньшими размерами, чем зона, на которую была нанесена паста титана, что обеспечивало получение симметричных менисков паяного шва.



Паста титана состояла из порошка с частичками титана от 1 до 20 мкм (номинальный состав 42 %), органического растворителя и связки.

Внешний вид поверхности титановой пасты после сушки, а также срез перпендикулярно межфазной границе слой пасты/подложка представлены на рис.6.

Как в вакууме, так и на воздухе титановая паста разлагается с образованием свободного углерода, осаждающегося на поверхности частиц титана и вызывающего ухудшение их смачивания расплавами на основе Cu-Ag. Кроме того частицы титана легко окисляются остаточным кислородом печи даже в вакууме.

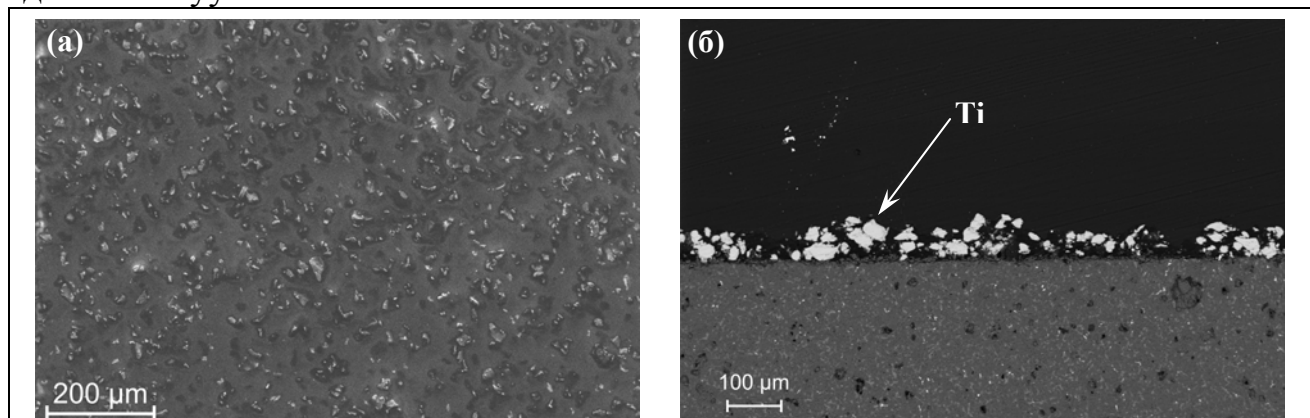


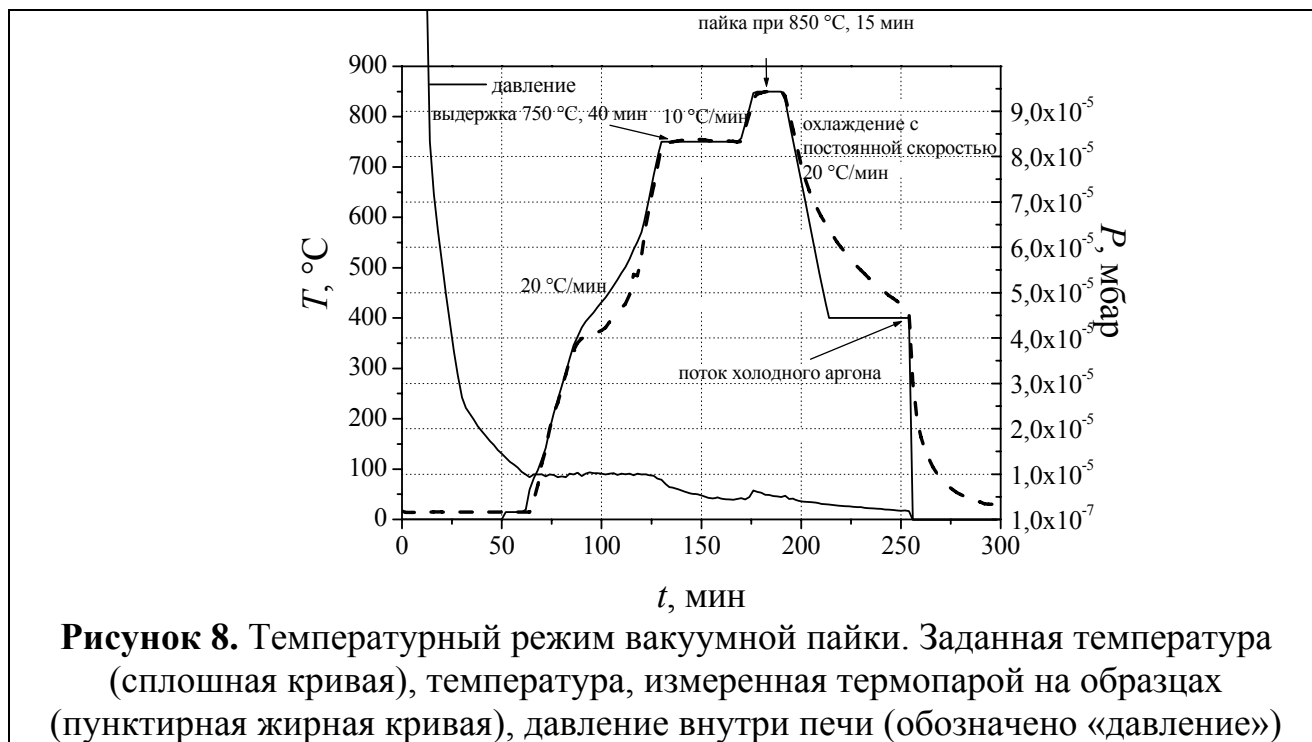
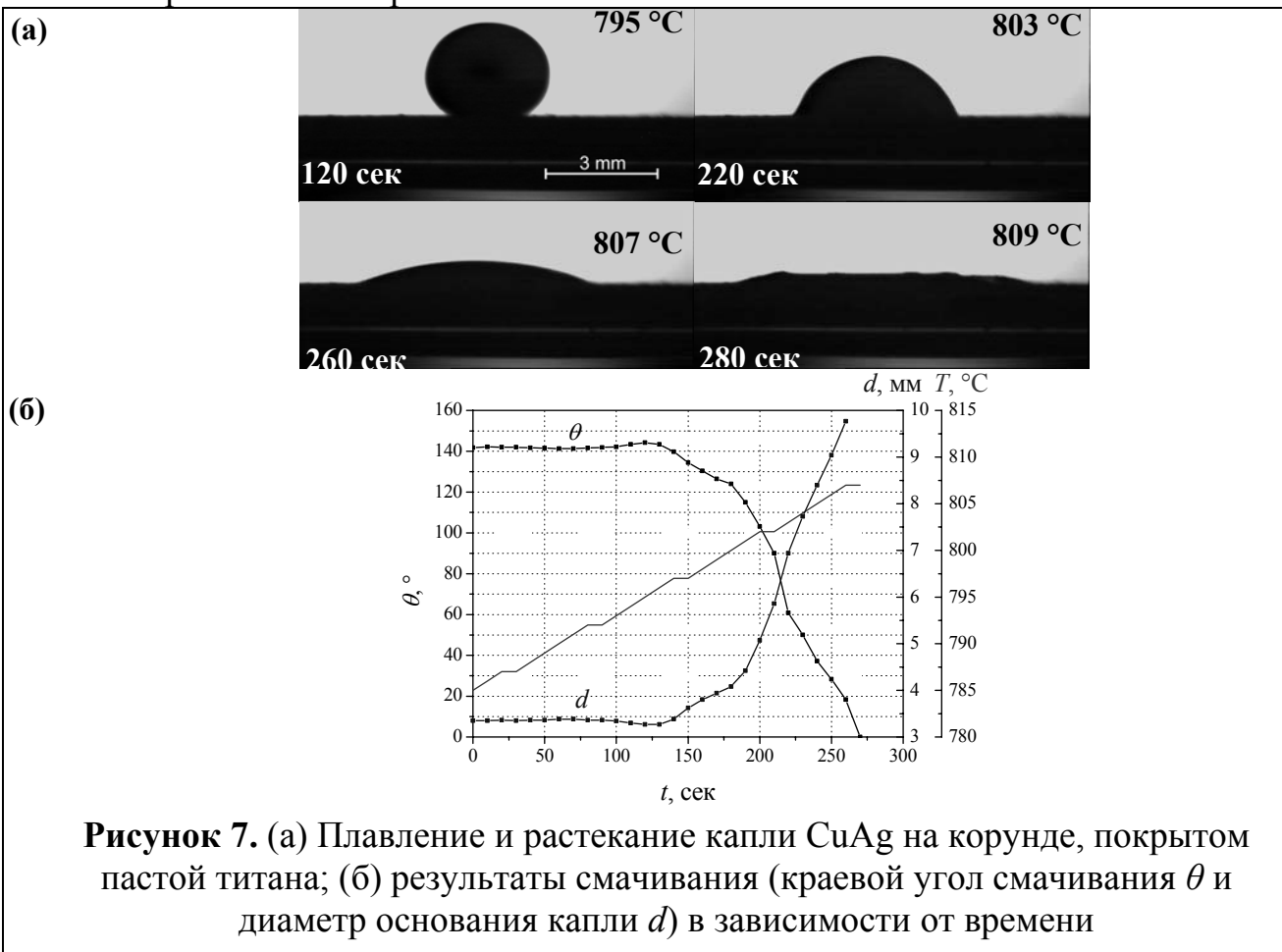
Рисунок 6. Паста титана после сушки при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут (РЭМ): (а) Вид сверху: белые и черные точки изображают частицы титана на поверхности, серая зона является связкой; (б) срез: титан хорошо виден (белые частицы), связка не видна (отраженные электроны)

На кривых смачивания и микрофотографиях (рис.7) мгновенное растекание капли Cu-Ag даже после ее полного плавления ($T=795\text{ }^{\circ}\text{C}$) не наблюдается. Это указывает на то, что исходная поверхность титана загрязнена углеродом или кислородом. Полное смачивание наблюдается при достижении температуры $850\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температурный режим вакуумной пайки ($P=10^{-4}$ Па) был следующим (рис.8): нагрев со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $750\text{ }^{\circ}\text{C}$; выдержка при этой температуре в течение 40 мин (что обеспечивает удаление кислорода и углерода с поверхности частиц титана); нагрев до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, выдержка при заданной температуре в течение 15 мин. Охлаждение с постоянной скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем для дальнейшего охлаждения в печь вводили поток холодного аргона.

После пайки сверху и внизу паяного шва были получены реакционные слои одинакового химического состава и одинаковой толщины. В связи с этим

можно предположить, что время растворения титана и его диффузии в шве мало по сравнению со временем пайки.



Процесс растворения титана в припой может быть замедлен присутствием слоев TiO_x или TiC_x , которые могут образовываться на частичках титана во время

нагрева и разложения пасты титана. Однако эксперименты с лежащей каплей показали, что барьеры смачивания исчезают, до того как система достигнет температуры пайки. Растворение частичек титана в припой на основе меди и серебра может быть также замедлено образованием интерметаллических соединений на межфазной границе титан/припой. Слой титана после разложения пористый, т.е. имеет большую удельную поверхность. При рассмотрении диффузионной гомогенизации титана в припой время диффузии $t_{\text{диф}}$ в слое толщиной L составляет порядка L^2/D . Подставляя типичное значение коэффициента диффузии D в жидкой фазе $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $L=100 \text{ мкм}=10^{-2} \text{ см}$, получим время порядка нескольких секунд, что мало по сравнению со временем выдержки (900 сек). Поэтому можно сделать вывод, что гомогенизация припоя происходит практически сразу после его плавления.

При $3,0 \% \leq x_{\text{Ti}} \leq 5,0 \%$ происходит изменение микроструктуры паяных швов от эвтектической структуры на основе меди и серебра на сложную структуру, состоящую из раствора на основе серебра и интерметаллических соединений в виде микрочастиц.

Образование интерметаллического соединения Ti_3Cu_4 происходит при температуре 850°C . При охлаждении это соединение переходит в соединение Ti_2Cu_3 .

Зависимость толщины слоя реакционной зоны от концентрации титана в припое представлена на рис.9. При малых концентрациях титана x_{Ti} толщина растет быстро, затем она мало изменяется. Рост толщины e_p реакционной зоны ограничен диффузией через реакционный слой и зависит от времени параболически [1]. Из рис.9 видно, что толщина e_p зависит и от x_{Ti}^0 . Можно показать, что она будет зависеть параболически, если концентрация титана в припое не изменяется со временем (система с высоким отношением объема жидкости к площади межфазной границы). В паяном шве из-за расхода титана при протекании химической реакции x_{Ti}^0 быстро уменьшается со временем. Насыщение на кривой, представленной на рис.9, при $x_{\text{Ti}}^0 > 4,0 \%$ объясняется тем, что большая часть титана связана в интерметаллические соединения.

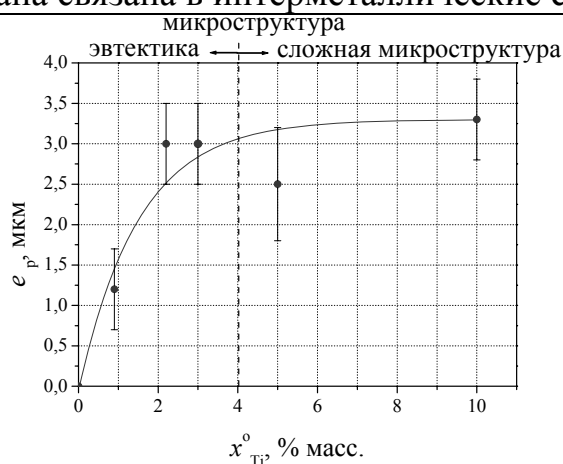


Рисунок 9. Изменение толщины реакционной зоны в зависимости от x_{Ti}^0 .

$T_{\text{п}}=850^\circ\text{C}$, $t_{\text{п}}=15 \text{ мин}$

Таким образом, показано, что при пайке корунда с корундом возникают два важных явления: химическое взаимодействие на межфазной границе и

образование интерметаллических соединений Cu_nTi . Химическая реакция на межфазных поверхностях приводит к образованию объемной фазы $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ и, возможно, оксида титана Ti_xO . При малых концентрациях титана при охлаждении припоя образуется бинарная эвтектическая микроструктура Cu-Ag . При высоких концентрациях титана ($x_{\text{Ti}} > 4,0$ % масс.) при охлаждении образуется сложная микроструктура, состоящая из матрицы твердого раствора на основе серебра и частиц интерметаллических соединений Ti_3Cu_4 и TiCu_4 .

Как и в случае пайки в системе корунд/корунд, в системе медь/корунд все паяные швы были заполнены припоем, поры или пузырьки отсутствовали. Однако в этой системе из-за большой разности значений линейного коэффициента термического расширения подложек ($\alpha_{\text{Cu}} = 16,7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,2 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) систематически наблюдалось образование трещин в корундовой подложке. Трещины начинались на мениске паяного шва, далее распространялись в корундовой подложке, параллельно межфазной поверхности, на расстоянии от нее в несколько сотен микрон (рис.10).

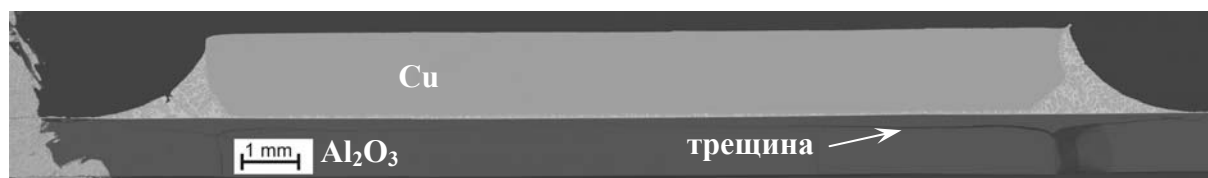


Рисунок 10. Шов, спаянный при помощи припоя, содержащего 5,6 % масс. Ti. $T_{\text{п}}=850$ °C, $t_{\text{п}}=15$ мин

Для изученных концентраций титана микроструктура паяных швов соответствовала заэвтектическому составу припоя (рис.11) и состояла из эвтектики CuAg и дендритов меди, содержащих небольшое количество серебра и титана (табл.3). Количество дендритной составляющей заметно увеличивалось с увеличением концентрации титана, что подтверждает его влияние на растворение меди. Также с увеличением содержания титана в припое было отмечено увеличение концентрации титана в частичках первичной меди (табл.3). В паяном шве основная часть медных дендритов формировалась от поверхности твердой подложки меди.

Таблица 3. Пайка в системе медь/корунд ($T_{\text{п}}=850$ °C, $t_{\text{п}}=15$ мин)

Припой ($e_{\text{общ}}=100\text{мкм}$)	x_{Ti}^0 , % масс.	Межфазная граница	Химический состав дендритов Cu
паста Ti + припой CuAg	0,8	слой I, $e_{\text{I}}=0,4\pm0,2$ мкм, Ti_xO слой II, $e_{\text{II}}=0,8\pm0,3$ мкм, M_6O	1,2 % Ti+ 5,4 % Ag
	2,7	слой I, $e_{\text{I}}<0,5$ мкм, Ti_xO слой II, $e_{\text{II}}=4,5\pm0,8$ мкм, M_6O	2,3 % Ti+ 4,7 % Ag
	5,6	слой I, $e_{\text{I}}=0,2\pm0,1$ мкм, Ti_xO слой II, $e_{\text{II}}=6,2\pm1,2$ мкм, M_6O	6,9 % Ti+ 4,9 % Ag
	10,4	слой I, $e_{\text{I}}=0,2\pm0,1$ мкм, Ti_xO слой II, $e_{\text{II}}=6,4\pm0,9$ мкм, M_6O	7,3 % Ti+ 4,7 % Ag
CuAgTi (фольга)	3	слой I, $e_{\text{I}}<0,5$ мкм, Ti_xO слой II, $e_{\text{II}}=4,1\pm1,2$ мкм, M_6O	1,2 % Ti+ 6,1 % Ag

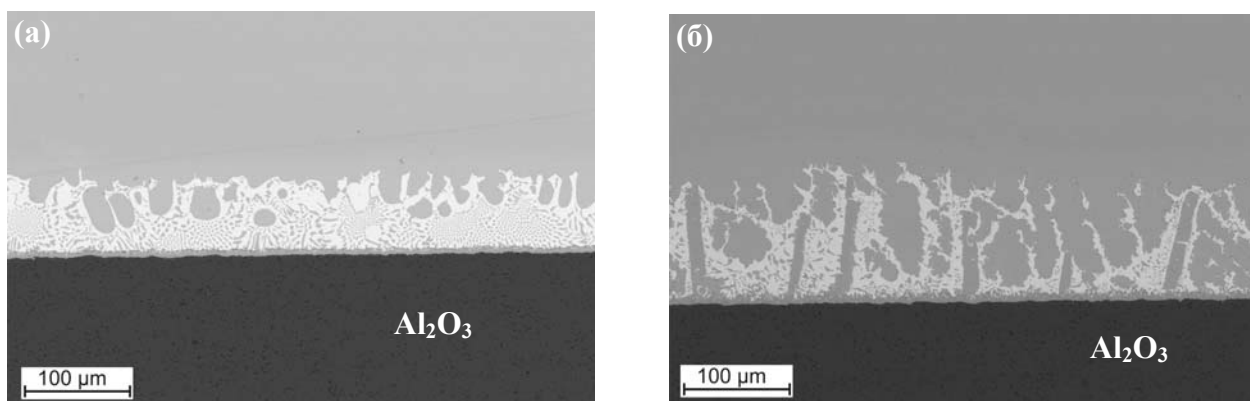


Рисунок 11. Микроструктура паяных швов: (а) припой с 2,7 % масс. Ti и (б) припой с 10,4 % масс. Ti. $T_{\text{п}}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{п}}=15\text{ мин}$

По сравнению с пайкой в системе корунд/корунд пайка в системе медь/корунд имеет дополнительный процесс: растворение меди. Растворение происходит за очень короткое время по сравнению со временем пайки. Как следствие, концентрация меди в жидкости очень быстро достигает равновесного значения. Это также объясняет, почему были получены практически одинаковые объемные доли медных дендритов при $t_{\text{п}}=15\text{ мин}$ и $t_{\text{п}}=60\text{ мин}$. Равновесная концентрация меди для припоев с относительно малой концентрацией титана достаточно точно определяется на ликвидусе фазовой диаграммы Cu-Ag. При $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ она составляет 58 % ат., что почти в 1,5 раза больше величины в эвтектике (40 % ат.).

Основной результат растворения меди в жидком припое – это исчезновение композитной микроструктуры, наблюдаемой при пайке в системе корунд/корунд при $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $x_{\text{Ti}} > 4,0\text{ \% масс.}$ Растворение меди влияет на формирование интерметаллических соединений двумя способами: а) молярная доля растворенного титана уменьшается из-за увеличения количества жидкости в паяном шве (влияние растворения), б) увеличение x_{Cu} вызывает уменьшение коэффициента активности титана и, как следствие, увеличение критического значения x_{Ti}^* (влияние взаимодействий).

При $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ микроструктура полученных паяных швов соответствует заэвтектическому составу (эвтектика + медные дендриты) вне зависимости от концентрации титана (до 10,4 %). Уменьшение температуры с $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию микроструктуры с интерметаллическими соединениями даже в случае припоев, содержащих относительно низкую концентрацию титана (2,4 %).

Таким образом, медь играет важную роль при формировании микроструктуры паяного шва при пайке в системе медь/корунд. Растворение меди в жидком припое при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ провоцирует существенное уменьшение термодинамической активности титана, что приводит к исчезновению интерметаллических соединений Cu-Ti и утолщению реакционной зоны (несколько микрометров), состоящей из реакционных слоев (Ti_xO и M_6O).

В пятой главе представлены данные о механических свойствах паяных соединений Cu/ Al_2O_3 . Для этого использовали промышленные прототипы, состоящие из металлической крышки и корундового цилиндра. Припой,

толщиной 100 мкм, помещали между крышкой и цилиндром (рис.12). Использовали как реакционный, так и нереакционный припой, причем в последнем случае использовали предварительно металлизированный корундовый цилиндр. В случае реакционной пайки использовали припои разного химического состава (табл. 4).

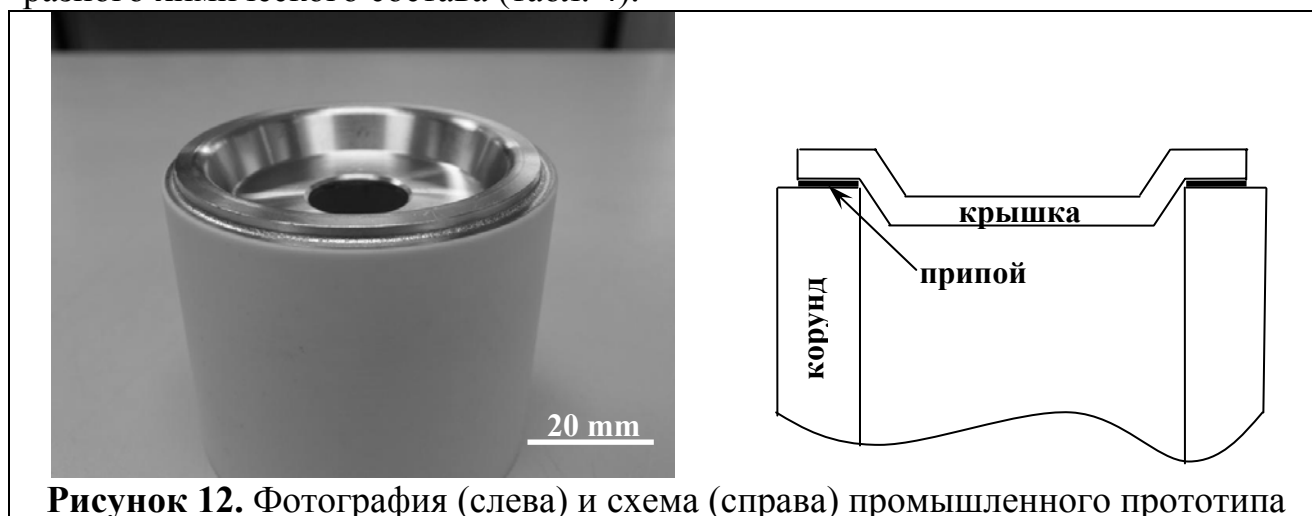


Рисунок 12. Фотография (слева) и схема (справа) промышленного прототипа

Таблица 4. Параметры пайки соединений.

Вид пайки	Вид припоя	x_{Ti} , % масс.	Способ пайки
нереакционная	CuAg	-	Металлизированный корунд + припой CuAg (фольга)
реакционная	СВ4	3,0	Припой СВ4 (фольга)
	Паста Ti	2,5; 3; 3,5; 4,5 ; 5,0	Нанесение пасты Ti + припой CuAg (фольга)

Корундовые цилиндры чистотой 94 % были изготовлены предприятием Coorstek. Средняя максимальная шероховатость поверхности R_a составила 0,5 мкм.

Медные крышки были выточены из листовой меди OFHC чистоты 99,99 %. Перед использованием их обрабатывали путем травления в натриевой щелочи в течение 10 мин с промывкой в дистиллированной воде и последующим травлением в 50 % растворе соляной кислоты в течение 10 мин, после чего проводили окончательную промывку в воде и сушили азотом.

Тесты на растяжение были реализованы с помощью разрывной машины MTS 20/M (усилие на подъем составляет 5000 кг). При перемещении вверх подвижной части разрывной машины с постоянной скоростью 0,5 мм/мин на паяный шов между крышкой и корундовым цилиндром прикладывается усилие на разрыв (растяжение+сдвиг).

После пайки образцы проверяли на герметичность, которая составляла не более 10^{-6} Пахл/сек (предел обнаружения прибора).

Во время испытаний на растяжение образцов, полученных с помощью припоя СВ4, наблюдалось разрушение в два этапа, поэтому на кривой растяжения можно наблюдать два максимума приложенной силы (рис.13).

Первый максимум F_1 соответствует хрупкому разрушению, после чего наблюдается участок, соответствующий пластической деформации до полного разрушения (второй максимум F_2). Для определения причины такого хода кривой были проведены два вида прерванных испытаний:

- 1 вид: прекращение испытания сразу же после достижения первого максимума F_1 ;
- 2 вид: прекращение испытания между максимумами F_1 и F_2 , после перемещения подвижной траверсы на 1 мм.

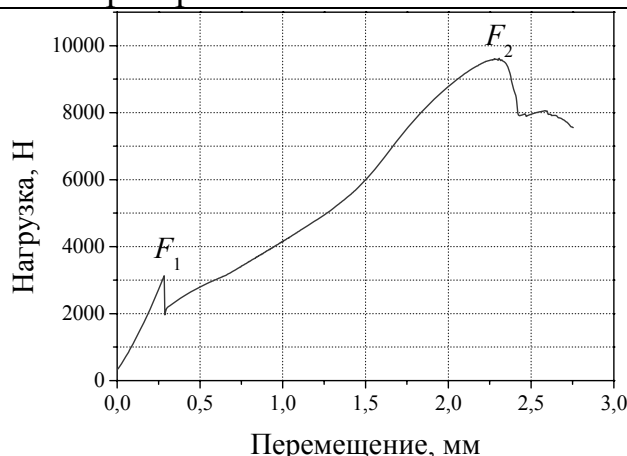


Рисунок 13. Типичная зависимость нагрузки от перемещения, полученная после теста на растяжение

Отметим, что после достижения первого максимума F_1 образцы сохраняли герметичность. На срезе образца, спаянного припоем СВ4 (рис.14), видно появление трещины в корунде. Анализ большого числа образцов показал, что ее зарождение всегда происходило в зоне сингулярности, сформированной внутренним мениском припоя (рис.14а). Трещина развивается по направлению к межфазной границе шов/корунд и продолжает распространяться вдоль границы на сотни микрон, прежде чем пройти насквозь паяный шов (рис.14б)

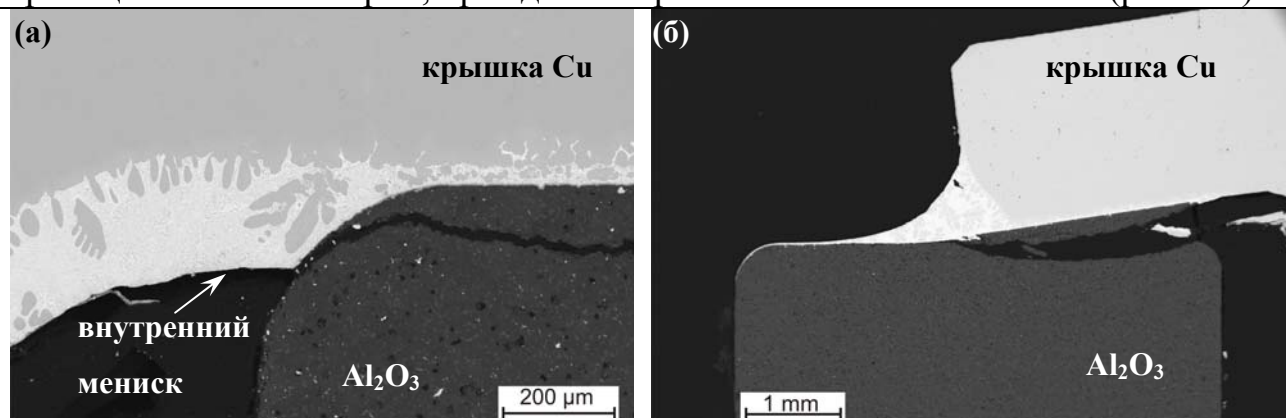


Рисунок 14. Перпендикулярный срез соединения $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, реализованного с помощью припоя СВ4: (а) после 1 вида прерванных испытаний и (б) развитие трещины вдоль границы припой/корунд

Прочность соединения характеризовали с помощью величины силы в первом максимуме, т.к. наличие макротрещины в корунде ограничивает продолжительность жизни паяного соединения. В связи с тем, что первый максимум соответствует хрупкому разрушению, значения F_1 имеют большой

разброс. Результаты описывали, используя уравнение Вейбулла, которое для случая образцов одинакового размера может быть написано как:

$$p = 1 - \exp \left[- \left(\frac{F_1}{F_0} \right)^m \right] \quad (6)$$

где m – модуль Вейбулла, характеристика разброса. F_0 – стандартная нагрузка, при которой $p(F_0) = 1 - \exp(-1) = 63 \%$.

Для припоя СВ4 были получены $F_0=4570$ Н и $m=4,5$ (табл.5).

Кривые нагружения для образцов, полученных нереакционной пайкой, подобны кривым, полученным при использовании образцов, спаянных реакционным припоем СВ4. Однако, при нереакционной пайке трещина распространяется в металлизированном слое, а не в корунде. Данная разница в поведении может быть объяснена тем, что слой металлизации является хрупким и достаточно толстым (порядка 20 мкм).

Значения, полученные при реакционной пайке, ниже значений, полученных при использовании металлизированного корунда (табл.5). Возможно, данная разница вызвана модификацией корунда во время высокотемпературной обработки при металлизации (1500 °С).

Таблица 5. Параметры, полученные после испытаний на растяжение для двух припоев: нереакционного и реакционного (СВ4)

Вид пайки	$x_{Ti},$ % масс.	$\overline{F}_1,$ Н	$F_{1min},$ Н	$F_{1max},$ Н	Среднее отклонение, Н	m	$F_0,$ Н	Количество образцов, n
нереакционная	-	4170	1820	6290	1050	4,5	4570	41
реакционная (СВ4)	3	2980	1820	4280	620	5,2	3230	75

Отношение средней силы в первом пике для реакционного припоя F_1 к значению для металлизированного корунда $F_{1мет}$ составило 0,7-0,75. Однако, это соотношение показывает возможность использовать реакционный припой для промышленного применения.

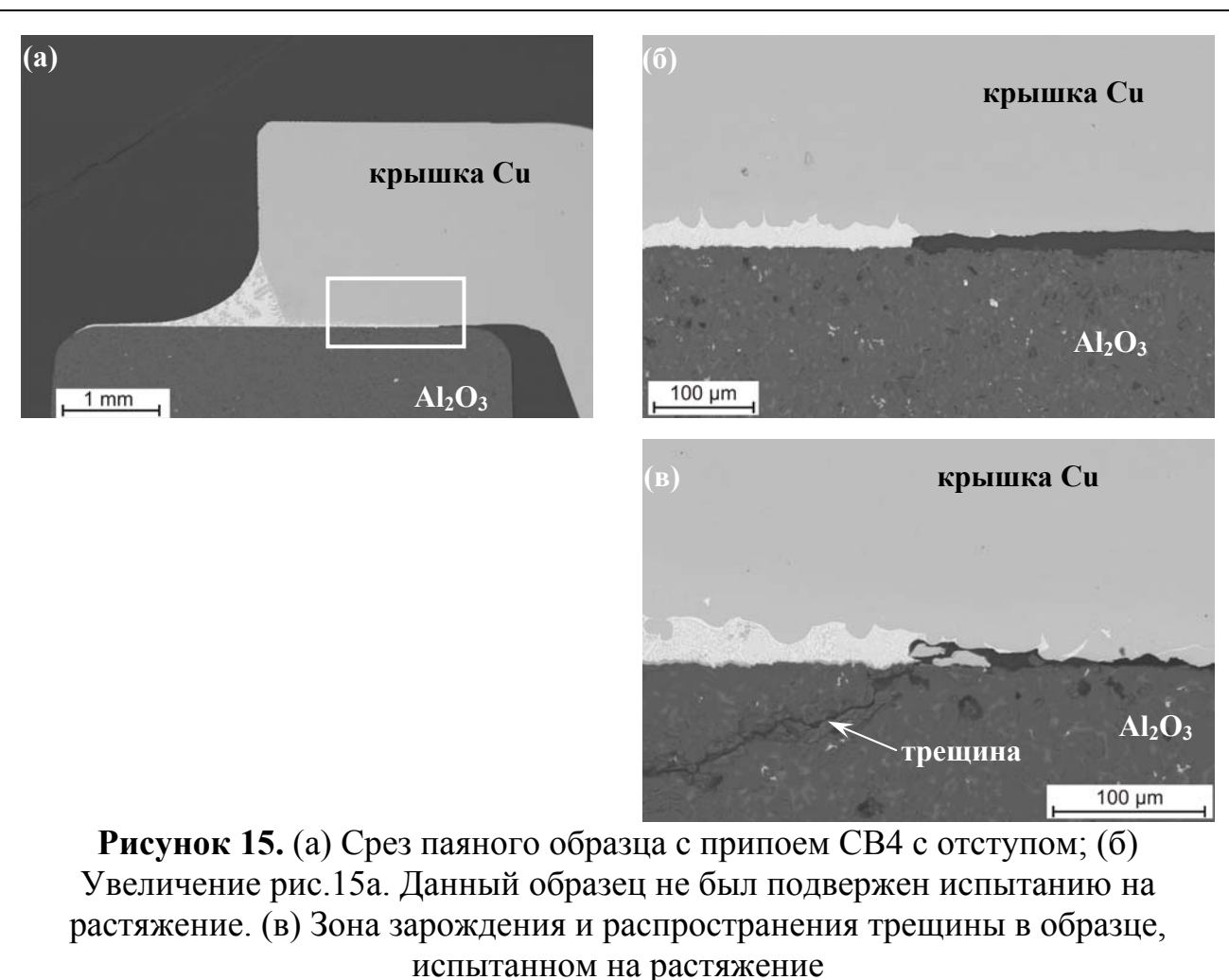
Способ добавления титана в припой не оказывает влияния на значение силы F_1 (табл.6). Это позволяет рекомендовать использование пасты титана при пайке, что более оправдано экономически. Было также изучено влияние суммарной концентрации титана (табл.6). Как видно из таблицы, выше 4 % масс. титана возможно образование интерметаллических соединений, вызывающих уменьшение пластичности шва, а также значительное уменьшение силы F_1 .

Наблюдение изломов показало, что трещина зарождается в керамике на уровне внутреннего мениска. Для детального изучения этого процесса паста титана была нанесена на ограниченную зону, отступая от внутреннего края корунда. При использовании припоя СВ4, фольгу брали с меньшей шириной, формируя необходимую геометрию внутреннего мениска (рис.15). Испытания на растяжение снова привели к хрупкому излому в керамике. Как и предполагалось, трещина зарождалась в сингулярной точке, сформированной

внутренним мениском, однако ее распространение происходило не вдоль шва, а в керамике (рис.15в). Уровень значений сил в первом пике был ниже, чем при использовании образцов без отступа от внутреннего края корунда, что связано с уменьшением площади паяного шва из-за наличия отступа. На среднее значение напряжения при разрушении отступ не влияет (табл.7).

Таблица 6. Сравнение средних значений F_1 , полученных с помощью припоя СВ4 и с помощью пасты титана с различным содержанием титана. Толщина припоев равна 100 мкм.

Припой	x_{Ti} , % масс.	$(F_1 \pm \Delta F)$, Н	Количество испытанных образцов, n
СВ4	3	3000 ± 500	5
паста Ti	2,5	3100 ± 800	5
	3	2900 ± 1000	5
	3,5	3100 ± 300	5
	4,5	2400 ± 600	4
	5	2600 ± 900	8



Испытания на растяжение на реальных изделиях позволили оптимизировать реакционные припои для промышленного применения. Однако интерпретация полученных результатов ограничена из-за получения в

основном хрупкого излома керамики, что затрудняет сравнение реакционных припоев между собой.

Таблица 7. Значения сил, полученные после испытаний на растяжение для двух припоев в двух изученных конфигурациях

Вид припоя	$x_{Ti}, \%$ масс.	Конфигурация	$F_1, Н$	$S, мм^2$	$\sigma, МПа$	Вид излома
СВ4 (фольга)	3	Без отступа	3200	412	7,8	Хрупкий
		С отступом	2000	305	6,6	
Паста Ti	3	Без отступа	2900	412	7,1	
		С отступом	2900	297	9,6	

В шестой главе приведены результаты измерений величины работы адгезии на поверхности медь/корунд.

Был разработан метод, позволяющий проводить измерения величины работы адгезии припоя на керамике и оценку влияния концентрации титана на работу адгезии. В основе измерения лежит метод испытаний на вытяжку сферической лунки (рис.16).

Если учитывать только упругую деформацию, то отношение между прикладываемой нагрузкой F на пуансон и изгибом w_0 в центре пластины имеет следующий вид:

$$w_0 = \frac{3a^2}{4\pi h^2} \cdot \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right) F \quad (7),$$

где h – толщина пластины, a – радиус сформированной лунки, E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона для материала пластины (в нашем случае для меди).

Выражение, определяющее энергию G , затраченную для распространения трещины, выглядит следующим образом:

$$G = \frac{Fw_0}{2\pi a^2} \quad (8)$$



Рисунок 16. Принципиальная схема испытания на вздутие-вытяжку

Для испытаний использовали корундовые диски (чистота 99,7 %), толщиной 5 мм, с центральным отверстием. Внешний диаметр дисков составлял 50 мм, а диаметр отверстия – 5 мм. К корундовым дискам, припаивали медные диски (чистотой 99,99 %) с внешним диаметром 50 мм и толщиной от 1 до 3 мм.

В качестве припоя, помещаемого между двумя дисками, использовали фольгу в виде диска толщиной 100 мкм и 200 мкм, с 6-ти миллиметровым центральным отверстием. Для пайки использовали три припоя: Cusil ABA (1,75

% масс. Ti), СВ4 (3 % масс. Ti) и припой на основе Cu-Ag и пасты титана (6 % масс. Ti).

Отслоение меди происходило под постоянной нагрузкой, создаваемой во время перемещения стального шара диаметром 3 мм, с постоянной скоростью 0,5 мм/мин через отверстие в корунде. Для наблюдений за отслаиванием меди использовали профиль пластически деформированной меди после каждого перемещения стального шара на 1 миллиметр, полученный путем освещения образца параллельным пучком белого света с регистрацией на цифровую камеру. При этом измеряли диаметр d и высоту w_0 . Кроме того, образцы анализировали с помощью РЭМ.

На рис. 17а и 17б представлен типичный вид сечения образцов с 2-х и 3-х миллиметровыми медными дисками, соответственно. Видно, что трещина зарождается и распространяется на границе раздела между паяным швом и керамикой. Несколько корундовых зерен было оторвано от корундового диска (рис. 17в и 17г). Однако, в основном излом являлся адгезионным. Изучение поверхности изломов подтверждает наличие трещины на межфазной границе корунд/припой и отрыв корундовых зерен.

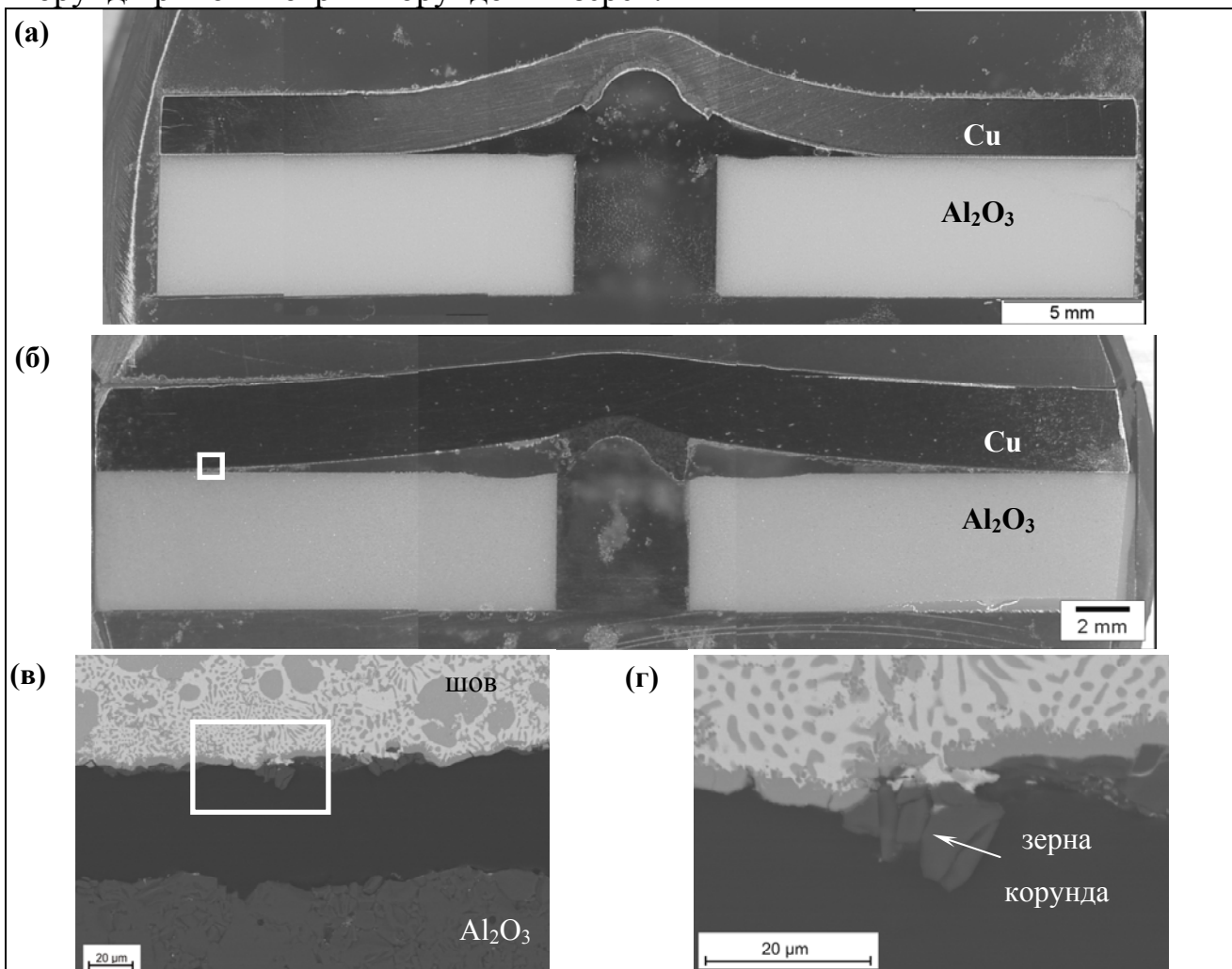


Рисунок 17. Металлографический срез соединения Cu/СВ4/корунд после испытания на вытяжку с помощью пуансона: (а) 2 мм; (б) 3 мм; (в) распространение трещины на межфазной границе шов/корунд; (г) зерна корунда со стороны шва

Сравнение диаметра отслоенной меди $d_{\text{отсл}}$, измеренного с помощью проекции профиля вытянутой лунки, с диаметром трещины $d_{\text{тр}}$, полученным в результате измерений, проведенных на поперечных металлографических срезах, показало, что $d_{\text{отсл}} \approx d_{\text{тр}} - 5 \text{ мм}$. Далее будем использовать $d = d_{\text{тр}} = d_{\text{отсл}} + 5 = 2a$.

На рис.18 представлены полученные кривые приложенная нагрузка-перемещение для различных припоев. Вне зависимости от типа используемого корунда, кривые, полученные для нереакционных припоев, имеют одинаковый характер.

Несмотря на то, что кривые для трёх реакционных припоев идентичны, уровень значения сил меняется в зависимости от концентрации титана. В случае металлизированного корунда диаметр отслоения практически не зависит от приложенной нагрузки, что указывает на отсутствие отслоения. Это наблюдение находится в соответствии с данными механических испытаний (кривые нагрузка-перемещение) для данного припоя (рис.18).

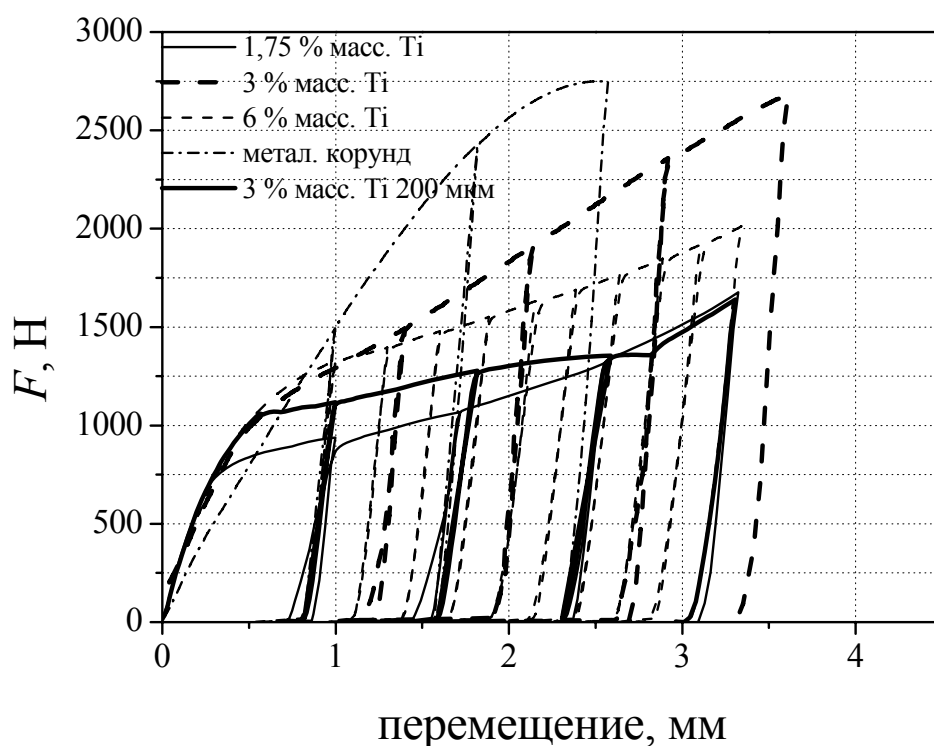


Рисунок 18. Кривые приложенная нагрузка-перемещение для разных припоев

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучена кинетика реакционного смачивания поверхности корунда расплавами на основе Cu-Ag-Ti. Показано, что добавление титана в расплав на основе Cu-Ag понижает угол смачивания более чем на 100° , что соответствует увеличению работы адгезии на порядок.
2. Установлено, что влияние добавления титана на кинетику растекания можно разделить на две четкие стадии:
 - Растекание с хемосорбцией, обеспечивающее уменьшение угла смачивания с 135° до $80-90^\circ$.

- Реакционное растекание, связанное с образованием на межфазной границе металлического соединения $Ti_3(Cu,Al)_3O$, обеспечивающего снижение угла смачивания до 30° .

3. Получены временные характеристики стадий растекания расплавов на основе Cu-Ag-Ti по поверхности корунда. Время растекания в режиме адсорбционного контроля составляет порядка 10^{-1} сек, а время реакционного растекания близко к 10^2 сек.

4. Показано, что растворение меди в жидком припое при $850^\circ C$ приводит к уменьшению активности титана, и, соответственно, к изменению микроструктуры паяного шва. При этом микроструктура, соответствует эвтектическому составу (эвтектика + дендриты первичной меди). При отсутствии интерметаллических соединений Cu-Ti этот же процесс приводит к утолщению реакционной зоны (состоящей из слоя Ti_xO и слоя M_6O) до несколько микрометров.

5. Показано, что как при использовании реакционных, так и нереакционных припоев трещина в корунде зарождается систематически вблизи внутреннего мениска. Показано, что геометрические размеры мениска меняют локальное распределение напряжений, но не оказывают влияния на общее значение силы при образовании трещины.

6. Впервые применено испытание на вытяжку лунки с помощью пуансона к аттестации массивных паяных соединений медь/корунд. Оценено значение работы адгезии на поверхности медь/корунд.

7. Экспериментально оценена механическая прочность реакционных припоев для неметаллизированного корунда по сравнению с металлизированным.

8. Предложен экономичный и эффективный способ добавления титана в припой, в виде пасты и показана возможность использования реакционной пайки вместо нереакционной пайки с дорогостоящей металлизацией корунда.

Содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. P. Protsenko, O. Kozlova, R. Voytovych, N. Eustathopoulos. Dissolutive wetting of Si by molten Cu // Journal of Materials Science. – 2008. – 43(16) – P.5669-5671.
2. O. Kozlova, M.Braccini, N. Eustathopoulos, M.-F. Devismes, M. Dupeux. Shaft loaded blister test for metal/ceramic brazing fracture // Materials Letters. – 2008. – 62(21-22). – P.3626-3628.
3. Козлова О.В., Родин А.О., Эвстатопулос Н. Смачивание и пайка аустенитных хромоникелевых сталей эвтектическими расплавами на основе Cu-Ag // Известия высших учебных заведений, Черная Металлургия. – 2008. – 3. – С.6-11.
4. O. Kozlova, R. Voytovych, M.-F. Devismes, N. Eustathopoulos. Wetting and brazing of stainless steels by copper-silver eutectic // Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. – 2008. – A495(1-2). – P.96-101.

5. Козлова О.В., Родин А.О., Брассини М., Эвстатопулос Н. Изучение механической прочности спаянного шва соединения металл-керамика с помощью пуансона // Материаловедение. – 2009 (в печати).
6. O. Kozlova, M. Braccini, R. Voytovych, N. Eustathopoulos, P. Martinetti, M-F. Devismes. Brazing copper to alumina by reactive CuAgTi alloys // *Acta Materialia*. – 2009 (в печати).
7. O. Kozlova, R. Voytovych, P. Protsenko, N. Eustathopoulos. Dissolutive wetting of AgCu alloys on Cu substrates // *Journal of Materials Science*. – 2009 (в печати).
8. O. Kozlova, M. Braccini, N. Eustathopoulos, M-F. Devismes. Brazing of copper to alumina by reactive CuAgTi alloys // *Proceedings of 4th International Brazing and Soldering Conference*. – 2009. – Orlando. – P.101-102.
9. M. Braccini, O. Kozlova, N. Eustathopoulos, G. Parry, M-F. Devismes. Reactive brazing joint adhesion energy as measured by shaft loaded blister test // *Proceedings of 12th International Conference on Fracture*. – 2009. – Ottawa. – P.1-5.
10. Патент на изобретение № GRE-2673 «PROCEDE D'ASSEMBLAGE PAR BRASAGE REACTIF ET AMPOULE A VIDE ASSEMBLEE SELON CE PROCEDE » от 15.06.2009г. Авторы: O. Kozlova, M.-F. Devismes, H. Schellekens, D. Mazzucchi.

Литература

1. R. Voytovych, F. Robaut, N. Eustathopoulos. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system // *Acta Materialia*. – 2006. – 54. – P.2205-2214.
2. R. Shiue, S. Wu, J.M. O and J.Y. Wang. Microstructural evolution at the bonding interface during the early-stage infrared active brazing of alumina // *J. Metall. Mater. Trans A*. – 2000. – 31(10). – P.2527-2536.
3. M.L. Muolo, E. Ferrera, L. Morbelli, A. Passerone, Wetting, spreading and joining in the alumina–zirconia–Inconel 738 system // *Scripta Materialia*. – 2004. – 50(3). – P.325-330.
4. R. Arroyave, T.W. Eagar. Metal substrate effects on the thermochemistry of active brazing interfaces // *Acta Materialia*. – 2003. – 51(16). – P.4871-4880.
5. J.G. Li, L. Coudurier, N. Eustathopoulos. Work of adhesion and contact-angle isotherm of binary alloys on ionocovalent oxides // *Journal of Materials Science*. – 1989. – 24(3). – P.1109-1116.
6. J. Guesdon, F. Saint-Antoni, F. Hodaj, L. Coudurier, N. Eustathopoulos. Interfacial reactions and wetting in Pd-Mg/Al₂O₃ system: experimental facts and mechanisms // *Transactions of JWRI*. – 2001. – 30. – P.33-38.
7. X.M. Xue, Z.T. Sui, J.T. Wang. Effect of zirconium on wettability of alumina and zirconia by silver-indium base alloy // *Journal of Materials Science Letters*. – 1992. – 11. – P.1514-1517.
8. A. Bricard, N. Eustathopoulos, J-C. Joud, P. Desré. Surface tension of copper-silver liquid alloys by the sessile drop method // *Comptes rendus. – Académie Science Paris*. – 1972. – 276(série C). – P.1613.

9. Wettability at high temperatures/Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B. Pergamon Materials Series, v.3, Oxford.: Pergamon, 1999. – 420 с.
10. F. Hodaj, O. Dezellus, J.N. Barbier, A. Mortensen, N. Eustathopoulos. Diffusion-limited reactive wetting: effect of interfacial reaction behind the advancing triple line // Journal of Materials Science. – 2007. – 42. – P.8071-8082.
11. Blake T.D. Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics // Wettability. – New York, 1993. – P.251-310.

Автор выражает глубокую благодарность проф. Б.С. Бокштейну (кафедра физической химии, МИСиС, г. Москва), проф. Н. Эвстатопулосу, доц. Р. Войтович и доц. М. Брассини (лаборатория SIMaP, INPG, г. Гренобль, Франция), а также инженеру М.-Ф. Девизм (Шнайдер Электрик, г. Варс, Франция) за помощь в проведении экспериментов и за ценные консультации и обсуждения результатов работы.