

УДК 621.762.8

О.В. ИВАШИНА, И.Е. ШИМАНОВИЧ, А.Е. МАКАРЕВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

Production potentialities of porous capillary structures during cyclic oxidation-reduction treatment of a copper surface had been investigated. A series of techniques of contact chemical influence on a surface by means of various oxidizers with the subsequent reduction are developed and founded experimentally. The mechanism of such action, the composition and structure of formed coverings, requirements of carrying out of various stages of treatment, the factors which determine controllable change of main parameters of materials surface are established.

Обеспечение теплового режима работы элементов электронных устройств относится к числу наиболее сложных проблем современной электроники, одним из путей решения которых является создание миниатюрных тепловых труб с усовершенствованной капиллярной структурой [1]. Их использование позволяет не только уменьшить тепловое сопротивление на 30-40 % по сравнению с обычными системами охлаждения, но и минимизировать размеры телекоммуникационных устройств и портативных компьютеров. Однако требования, предъявляемые к капиллярным структурам таких устройств, не могут быть удовлетворены классическими методами порошковой металлургии.

Циклическая окислительно-восстановительная обработка металла позволяет формировать пористые структуры непосредственно на поверхности металлической матрицы и создавать очень тонкие (на уровне десятых долей миллиметра) капиллярные покрытия [2], которые не удастся получить в рамках традиционных технологий.

В ходе такой обработки образование микропористой структуры осуществляется путем восстановления продуктов окисления (оксидов, галогенидов, сульфидов), предварительно сформированных непосредственно на поверхности металла. Так как объем, занимаемый в нормальных условиях поверхностным соединением, как правило, отличается от объема эквивалентного количества металла, то после восстановления плотность получаемого слоя значительно меньше, чем плотность исходного материала, за счет образования пустот после удаления неметаллической компоненты.

Экспериментальная часть

Исследовано влияние условий окислирования на структуру капиллярно-пористого металлического слоя, формирующегося в ходе последующего вос-

становления окалины на поверхности меди. В качестве исходного материала были использованы фрагменты медной трубки (Cu - 99,9 %) различной длины диаметром от 8 до 13 мм, толщиной от 0,8 до 2 мм. Перед обработкой образцы подвергали травлению в 40 % растворе азотной кислоты для удаления оксидной пленки и выравнивания поверхности. Процессы окисления меди и их последующее восстановление проводились непрерывным циклом в единой установке путем замены окислительной атмосферы на восстановительную. Для окисления были использованы кислород воздуха, оксид азота(I) и оксид азота(II), а в качестве восстановителя - водород. Охлаждение восстановленных образцов производилось в токе водорода со средней скоростью 250 °С/ч.

Фазовый состав продуктов окисления металлов определялся на дифрактометре ДРОН-2.0. Электронно-микроскопическое исследование структурных характеристик и полноты восстановления полученных образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа «Camscan», определение общей пористости образцов и распределения пор по размерам осуществляли путем стереологического анализа микрофрактограмм с использованием программного комплекса обработки и анализа изображений «Autoscan», разработанного НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ (г. Минск).

Результаты и их обсуждение

В результате окисления меди кислородом воздуха при температуре 250 °С в течение 30-60 мин на ее поверхности образовывалась тонкая пленка Cu_2O . Последующее восстановление показало, что толщина этой прочно связанной с металлической основой оксидной пленки недостаточна для получения пористого слоя. Увеличение времени окисления приводило к образованию поверхностного слоя CuO и в конечном итоге к нарушению сцепления оксидного слоя с металлической основой.

При увеличении температуры до 600 °С и проведении трех последовательных циклов окисления - восстановления на поверхности образца был получен равномерный шероховатый слой. При помощи оптической микроскопии выявлено наличие незначительной пористости на некоторых участках восстановленной поверхности. Однако восстановленная поверхность слабо впитывала жидкость, что свидетельствует об отсутствии развитой капиллярной структуры.

Наличие поверхностного пористого слоя наблюдалось при восстановлении окалины, полученной окислением медных образцов в токе воздуха при 850 °С в течение 3 ч. Однако обнаружили некоторые трудности при подборе режима восстановления.

Восстановление окалины при той же температуре 850 °С приводило к образованию покрытия с гладкими, практически беспористыми участками, наличие которых связано с интенсивным спеканием свежевосстановленной меди, находящейся при этих условиях в особо активном состоянии.

Образцы, восстановленные при 400 °С, когда скорость восстановления еще значительна, а спекание (которое для меди наблюдается при температуре выше 750 °С) является маловероятным, обладали заметной шероховатостью, однако исследование методами оптической микроскопии не выявило наличия регулярной пористости. На поверхности наблюдались хаотически расположенные скопления сросшихся листовидных кристаллитов, образование которых связано с разрушением исходной окалины вследствие возникновения термических напряжений при резком снижении температуры. Незначительное впитывание влаги в этом случае скорее связано с растрескиванием исходного оксидного слоя, а не с наличием пористости.

При медленном снижении температуры в ходе восстановления от 850 °С до 800 и 750 °С в ряде случаев также отмечалось незначительное растрескивание поверхностного слоя восстановленной меди. Однако причина его возникновения принципиально иная. Согласно термодинамическим расчетам [3] при давлении водорода 101,3 кПа в ходе восстановления оксида меди давление водяного пара в замкнутых порах может достигать 23 500 кПа. Следовательно, слишком быстрое восстановление, сопровождающееся интенсивным выделением воды, способно приводить к разрушению первоначально образовавшегося

слоя восстановленной меди. Поверхность таких быстро восстановленных образцов хорошо впитывала влагу, но содержала множество трещин, заметных невооруженным взглядом.

Снижение температуры восстановления до 700 °С позволило существенно уменьшить растрескивание. На рис. 1 представлена структура пористого слоя, полученного при восстановлении в этом режиме. Анализ данных электронной микроскопии показывает, что поры чрезвычайно неравномерно распределены по объему восстановленного слоя, толщина которого не превышает 150 мкм. Их величина изменяется в интервале $1 \div 6$ мкм. Однако общая пористость невелика - составляет 2 % и сформирована главным образом за счет мелких пор (табл. 1).

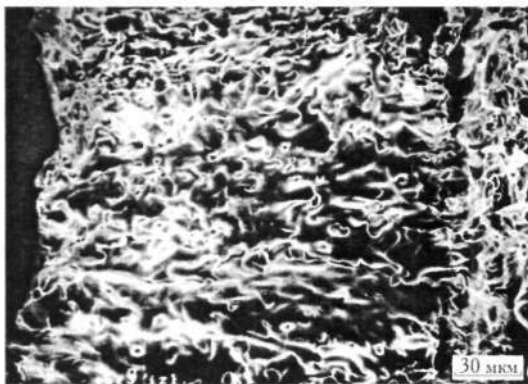


Рис. 1. Микрофрактограмма излома капиллярно-пористого слоя, полученного при восстановлении окалины CuO

Таблица 1

Распределение пор по размерам в капиллярной структуре, полученной при восстановлении окалины CuO (Cu / воздух 850 °С)

Интервал, мкм	Количество, ед.	Доля по:	
		количеству, %	объему, %
[0-1]	1	2,13	0,34
[1-2]	17	36,17	17,31
[2-3]	24	51,06	54,19
[3-4]	4	8,51	17,75
[4-5]	0	0,00	0,00
[5-6]	0	0,00	0,00
[6-7]	1	2,13	10,41

Окисление меди оксидом азота(IV) проводилось при 400-850 °С в течение 10-60 мин. На поверхности восстановленных образцов содержался рыхлый хлопьевидный, непрочный и плохо сцепленный с основой слой восстановленной меди. Впитывание жидкости, которое свидетельствовало бы о наличии пористости, отсутствовало. По-видимому, из-за высокой скорости окисления происходит интенсивное разрушение окалины CuO, вызванное объемными напряжениями, возникающими в ходе ее быстрого роста.

Учитывая тот факт, что CuO является полупроводником *n*-типа, оксидный слой растет на границе раздела окалина/металл вследствие миграции внутрь ионов кислорода, который занимает место расходуемого в процессе окисления металла, что сопровождается возникновением сжимающих напряжений значительной величины [5-7]. Таким образом, окисление с высокой скоростью неизбежно приводит к интенсивному растрескиванию окалины, когда ее толщина достигает определенной критической величины.

В отличие от CuO оксид меди(I) является полупроводником *p*-типа. При преимущественной миграции атомов металла, которой сопровождается образование такой окалины, напряжения, обусловленные разницей объемов металла и оксида, в процессе роста окалины снимаются. В подобных случаях оксид образуется на свободной наружной поверхности так, что ему не приходится заполнять объем, ранее занятый окислившимся металлом [4-6].

В ходе проведенных экспериментов выявлено, что наиболее удобным окислителем для формирования капиллярного слоя оказался оксид азота(II), приводящий к образованию окалины, состоящей в основном из Cu₂O.

Наиболее перспективные результаты были получены при температуре окисления 850 °С. В таком режиме окисление проводили в течение 5-60 мин. Оптическая микроскопия показала наличие на поверхности восстановленных образцов множества пор различного размера. Независимо от режимов восстановления практически все образцы хорошо впитывали спирт, что свидетельствует о наличии развитой капиллярной структуры. Растрескивание отсутствовало, а восстановленный слой имел хорошее сцепление с металлической основой. На

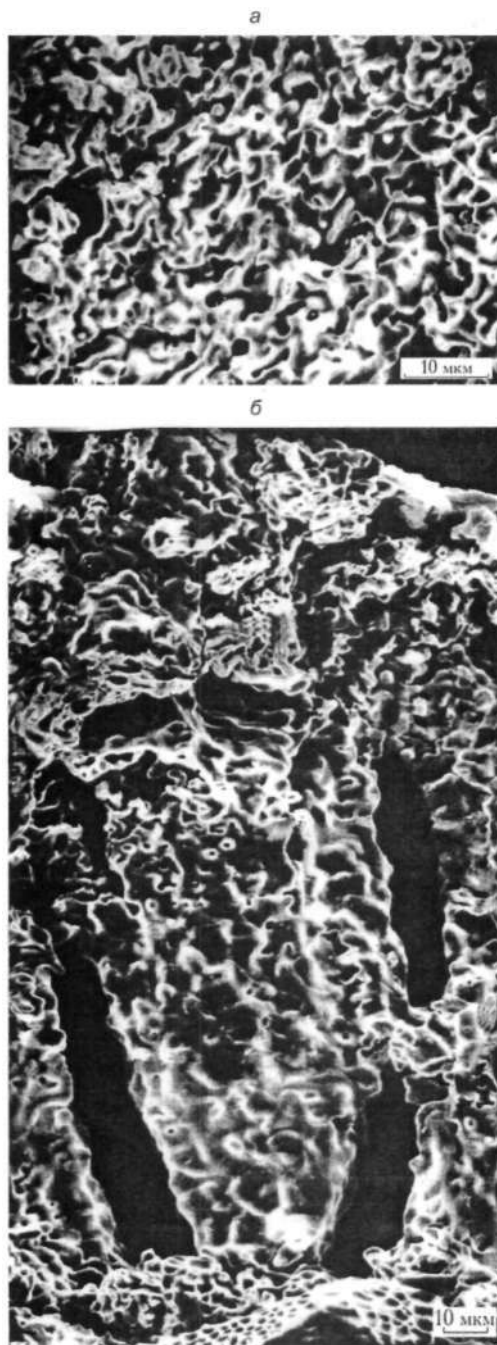


Рис. 2. Микрофрактограмма излома капиллярно-пористого слоя, полученного при восстановлении окалины Cu_2O : а – при 400 °С, б – при 850 °С

рис. 2 а представлена структура капиллярного слоя, полученного окислением медных образцов оксидом азота(II) при 850 °С в течение 30 мин и восстановленного при 400 °С в течение 1 ч. На микрофрактограмме просматривается хорошо организованная ячеистая структура восстановленной меди. Толщина капиллярного слоя достигает величины порядка 300 мкм, его пористость составляет 44-49 %. Величина пор изменяется в интервале от 0,03 до 7,5 мкм. Наблюдается некоторое увеличение количества крупных пор и общей пористости капиллярного слоя по направлению к металлической основе (табл. 2). Такая структура восстановленного слоя свидетельствует о том, что восстановление Cu_2O , начинающееся главным образом на границе раздела окалина/водород, сопровождается разрастанием дендритов восстановленной меди по направлению к поверхности металлической основы.

Увеличение температуры восстановления сопровождалось не только уменьшением времени протекания процесса, но и оказывало серьезное влияние на структуру и прочность восстановленного слоя. На рис. 2 б представлена структура капиллярно-пористого слоя, полученного окислением медных образцов оксидом азота(II) при температуре 850 °С в течение 5 мин и восстановленного в течение 10 мин при той же температуре. Средняя толщина пористого слоя составляет 240 мкм. Сопоставляя толщину исходной окалины и восстановленных при разных температурах капиллярных структур (см. рис. 2), можно с уверенностью утверждать, что увеличение температуры восстановления, хотя и сопровождается частичным спеканием восстановленной меди, тем не менее не приводит к значительной объемной усадке пористого покрытия.

Значительная пористость наружного участка восстановленного слоя свидетельствует о том, что исходная окалина Cu_2O также была очень пористой, а восстановление протекало не только с поверхности, но и по всему объему оксидного слоя. В противном случае, если бы оксидный слой был плотным, учитывая, что восстановление проводилось при температуре спекания, наблюдалось бы образование компактного слоя спеченного металла на наружной поверхности восстановленного слоя.

Таблица 2

Распределение пор по размерам в капиллярной структуре, полученной при восстановлении (400 °С) окалины Cu₂O (Cu / NO 850 °С)

Размер, мкм	Количество, ед.			Доля пор по:					
				количеству, %			объему, %		
	Край 1	Центр	Край 2	Край 1	Центр	Край 2	Край 1	Центр	Край 2
[0–1]	34	396	451	11,00	54,70	61,03	1,21	1,09	1,27
[1–2]	103	151	120	33,33	20,86	16,24	14,67	16,87	12,83
[2–3]	114	106	88	36,89	14,64	11,91	39,13	30,54	25,25
[3–4]	40	40	50	12,94	5,52	6,77	26,20	21,89	27,63
[4–5]	17	24	18	5,50	3,31	2,44	17,29	20,14	16,96
[5–6]	1	5	9	0,32	0,69	1,22	1,50	6,18	11,18
[6–7]	0	2	2	–	0,28	0,27	–	3,28	2,88
[7–8]	0	0	1	–	–	0,14	–	–	1,99

Очень интересным является факт образования канальной пористости на внутренней стороне восстановленного слоя, непосредственно прилегающей к металлической основе (см. рис. 2 б). Форма, размеры и характер распределения этих каналов свидетельствуют о том, что причиной их формирования является не растрескивание, описанное выше, а объединение мелких пор в более крупные за счет высокой скорости диффузионных процессов, сопровождающих восстановление при температуре спекания. Как уже было показано, величина пор неравномерно изменялась по толщине восстановленного слоя. Его наружная область содержала значительное количество пор, размеры которых изменялись от 0,03 до 10 мкм (табл. 3). По направлению к поверхности металлической основы наблюдается увеличение размера пор вплоть до 50 мкм при одновременном уменьшении их количества. Значения общей пористости лежат в интервале от 43 до 49 %.

Таблица 3

Распределение пор по размерам в капиллярной структуре, полученной при восстановлении (850 °С) окалины Cu₂O (Cu / NO 850 °С)

Размер, мкм	Количество, ед.			Доля пор по:					
				количеству, %			объему, %		
	Край 1	Центр	Край 2	Край 1	Центр	Край 2	Край 1	Центр	Край 2
[0–1]	75	13	154	33,19	86,67	49,68	0,62	1,40	1,03
[1–2]	33		43	14,60		13,87	4,81		4,48
[2–3]	39		39	17,26		12,58	13,44		12,37
[3–4]	37		37	16,37		11,94	25,12		21,59
[4–5]	31	0	15	13,72	0	4,84	31,89	0	13,04
[5–6]	5		11	2,21		3,55	7,20		15,50
[6–7]	2		5	0,88		1,61	4,15		10,68
[7–8]	4		2	1,77		0,65	12,77		4,65
[8–9]	0		1	0		0,32	0		2,92
[9–10]	0		3	0		0,97	0		13,75
[44–48]	0	1	0	0	6,67	0	0	55,86	0
[48–52]	0	1	0	0	6,67	0	0	42,74	0

Следует особо отметить, что увеличение продолжительности окисления в атмосфере NO свыше 30 мин, наоборот, приводило к уменьшению толщины (~100 мкм) и пористости (12 %) восстановленного слоя. Данное противоречие можно объяснить на основе механизма образования многослойной окалины [3, 5-7]. Несмотря на то, что при малой периодичности окисления под действием оксида азота(II) образуется преимущественно Cu₂O, при длительном окислении, когда оксидный слой достигает некоторой критической величины, на его поверхности начинается формирование плотного слоя оксида меди(II). Причиной этого является дефицит ионов меди на поверхности раздела окалина/газ, ограниченное поступление которых от поверхности раздела металл/окалина связано с увеличением диффузионного пути по мере утолщения оксидного слоя. Как указывалось ранее, направление роста CuO противоположно направлению роста оксида меди(I). Таким образом, дальнейшее окисление будет приводить к превращению исходного Cu₂O слоя в CuO. Этот процесс сопровождается увеличением плотности окалины и соответственно уменьшением ее объе-

ма. Следовательно, при образовании оксидного слоя, содержащего преимущественно оксид меди(II), как упомянуто выше, формирующегося в условиях сжатия, следует ожидать уменьшения как толщины окарины, так и пористости восстановленного слоя. Это предположение однозначно подтверждается сравнением результатов измерения пористости образцов, восстановленных из CuO (см. табл. 1) и из Cu_2O (см. табл. 2, 3).

* * *

Исследованы возможности получения пористых капиллярных структур в ходе циклической окислительно-восстановительной обработки поверхности меди. Установлен механизм такого воздействия, состав и структура образующихся покрытий, факторы, определяющие контролируемое изменение основных параметров поверхности материалов. Показано, что оксидирование меди в среде оксида азота(II) в ходе окислительно-восстановительной обработки может быть использовано как для формирования тонкого капиллярно-пористого слоя непосредственно на поверхности компактного металла, так и для модификации поверхности макропористого материала с целью придания ему дополнительной микропористости. Основными факторами, влияющими на свойства капиллярной структуры, являются: режим восстановления, температура, а также природа, толщина и характер разупорядоченности исходной окарины.

1. Masiuk V., Kulakov A., Rabetski M. et al. // Applied thermal Engineering. 2001. Vol. 21. P. 559.

2. Ивашина О.В., Шиманович И.Е., Хвалюк В.Н. // Современные технологии, материалы, машины и оборудование: Материалы междунар. науч.-теорет. конф., Могилев, 16-17 мая 2002 г. Могилев, 2002. С. 180.

3. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: в 2 т. М., 1963. Т. 1.

4. Арсламбеков В.А. // Защита металлов. 2002. Т. 38. №6. С. 563; Гилевич М.П., Покровский И.И. Химия твердого тела. Мн., 1985.

5. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М., 1965.

6. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М., 1969.

7. Бирке А.М., Майер К.Б., Майер Ф.М. Введение в высокотемпературное окисление металлов. М., 1987.

Поступила в редакцию 04.04.05.

Ольга Владимировна Ивашина - научный сотрудник кафедры общей химии.

Игорь Евгеньевич Шиманович - кандидат химических наук, профессор кафедры общей химии.

Александр Евгеньевич Макаревич - студент 5-го курса химического факультета.