

М.В. Ярмоленко

Дослідження електричної корозії міді і алюмінію та аналіз кінетики зникнення інтерметалідів у системі Cu-Al

Київський національний університет технологій та дизайну, Черкаси, Україна, yarmolenko.mv@knutd.edu.ua

Експериментально досліджено електричну корозію міді та алюмінію. Отримано такий результат: електрична корозія міді значно швидша, ніж електрична корозія алюмінію, тому тонке алюмінієве покриття товщиною близько 1 мікрметра на мідних дротинках може уповільнити корозію міді у приладах мікроелектроніки. Теоретично проаналізовано процес зникнення інтерметалідів у системі Cu-Al. Для аналізу були використані літературні експериментальні дані.

Ключові слова: мідь, алюміній, електроліз, дифузія, інтерметаліди, кінетика утворення фаз.

Подано до редакції 22.03.2020; прийнято до друку 15.06.2020.

Вступ

В роботі [1] досліджена взаємна дифузія в β -фазі ($C_{Al} \approx 0,24 \pm 0,02$) системи Cu-Al при температурах від 700 °C до 840 °C (β -фаза може існувати при температурах, що перевищують 565 °C). Кінетика формування β -фази між α -фазою ($C_{Al} \approx 0,15$) і γ -фазою ($C_{Al} \approx 0,31$) проаналізована. Також проаналізована кінетика формування β -фази між чистою міддю (99.99 % Cu, $C_{Al} \approx 0$) і γ -фазою ($C_{Al} \approx 0,31$). Встановлено, що β -фаза формується за параболічним законом в обох випадках. Обчислені перед-експонентний множник та енергія активації дифузії у β -фазі: $D_0 \approx 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, $Q \approx 27 \pm (3 \div 5)$ ккал/моль. Також обчислені перед-експонентний множник та енергія формування β -фази: $D_0 \approx 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ м}^2/\text{с}$, $Q \approx 40 \pm 3$ ккал/моль. Експериментально доведено, що взаємна дифузійна проникність β -фази не залежить ні від часу відпау, ні від початкового складу зразків. В роботі [2] доведено експериментально, що швидкість хімічної корозії міді значно більша, ніж швидкість хімічної корозії золота, хоча швидкість формування інтерметалідів у системі Au-Al значно вища, ніж швидкість формування інтерметалідів у системі Cu-Al, тому можливо використовувати Cu замість Au для скріплювання дротів у приладах мікроелектроніки, адже тонкий Al шар (товщиною близько 1,2 мкм)

може запобігти електричній корозії золота і міді, а Cu має більшу електричну та теплову провідність і значно дешевша, ніж Au. В роботі [3] запропоновано теоретичний метод, що описує швидкість зникнення інтерметалідів у подвійних багатофазних системах. В роботі [4] запропоновано інший теоретичний метод, що описує швидкість формування інтерметалідів у подвійних багатофазних системах. У роботах [5, 6, 13, 14] проаналізовано кінетику формування шарів ϵ -латуні (CuZn₅, $C_I \approx 0,83$), γ -латуні (Cu₅Zn₈, $C_2 \approx 0,62$) та β -латуні (CuZn, $C_3 \approx 0,5$) у плоских та циліндричних зразках при температурах 230 °C, 340 °C і 400 °C. В роботі [15] теоретично проаналізована швидкість формування інтерметалідів у подвійних багатофазних системах у сферичних зразках з урахуванням механічних напруг, що виникають у процесі формування фаз.

Ми запланували дослідити електричну корозію міді та алюмінію, адже електричний струм може зруйнувати з'єднання дротів у приладах мікроелектроніки. Постійний струм може розчинити металевий анод в електроліт, тому ми планували робити експерименти в однакових умовах: початкові радіуси анодів Al і Cu повинні бути однаковими; концентрація електроліту повинна бути такою ж; довжини частин анодів, занурених в електроліт, мають бути приблизно однаковими; графітові катоди повинні бути однаковими; величина постійного електричного струму має бути практично однаковою.

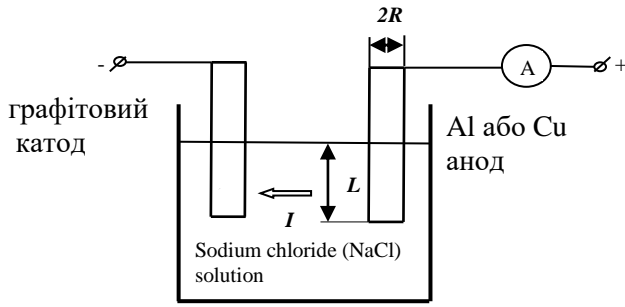


Рис. 1. Схема експериментального обладнання.

I. Експериментальні результати електричної корозії міді і алюмінію

Для дослідження електричної корозії міді та алюмінію були використані циліндричні аноди (99.99 % Cu та 99.99 % Al). Електролітом був розчин хлориду натрію (NaCl) (Рис. 1). Були виміряні

величина постійного струму та зменшення маси анодів. Перш за все, необхідно було впевнитися, що іони Cu^+ (чи Cu^{2+}) та Al^{3+} дійсно були у розчині NaCl.

Швидкість розчинення анодів у електроліт може бути обчислена за допомогою закону Фарадея для електролізу:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{MI}{zF}, \quad dm = \rho \cdot L \cdot \pi \cdot d(R^2(t)), \quad (1)$$

де m – маса аноду, яка розчинилася у електроліт, t – час електролізу, M – молярна маса, I – величина постійного струму, F – постійна Фарадея ($F = 96485,33289(59)$ Кл моль⁻¹), z – заряд іонів, R – радіус анода, L – довжина зануреної у електроліт частини анода. Величина електричного струму практично не змінювалась, тому можемо обчислити:

$$z = \frac{MI t}{F \pi \rho L (R^2(t=0) - R^2(t))}, \quad (2)$$

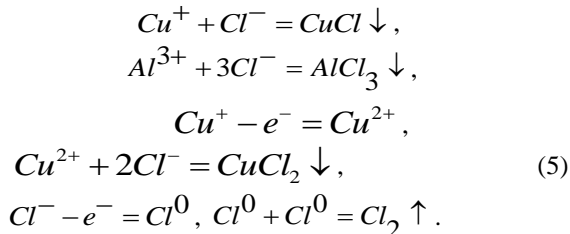
де ρ – густина анода. Були обчислені заряди мідних та алюмінієвих іонів:

$$z_{\text{Cu}} = \frac{63,55 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} \cdot 2,8 \text{ А} \cdot 1,2 \cdot 10^3 \text{ с}}{F \cdot \pi \cdot 8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot L_{\text{Cu}} \cdot (R_{\text{Cu}}^2(t=0) - R_{\text{Cu}}^2(t_4))} \approx 0,995 \approx 1, \quad (3)$$

$$z_{\text{Al}} = \frac{27 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} \cdot 3,1 \text{ А} \cdot 1,2 \cdot 10^3 \text{ с}}{F \cdot \pi \cdot 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot L_{\text{Al}} \cdot (R_{\text{Al}}^2(t=0) - R_{\text{Al}}^2(t_4))} \approx 2,954 \approx 3, \quad (4)$$

де $L_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-2}$ м, $L_{\text{Al}} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ м, $R_{\text{Cu}}(t=0) = 2,8$ мм, $R_{\text{Cu}}(t = 1200 \text{ с}) = 2,5$ мм, $R_{\text{Al}}(t=0) = 2,8$ мм, $R_{\text{Al}}(t = 1200 \text{ с}) = 2,62$ мм, отже, мідь розчиняється у розчин NaCl як іон Cu^+ , а алюміній розчиняється у розчин NaCl як іон Al^{3+} . Кінетика зменшення радіусів анодів показана на Рис. 2. Експерименти проводили протягом $t_1 = 5$ хв, $t_2 = 10$ хв, $t_3 = 15$ хв та $t_4 = 20$ хв. Результати експериментів такі: $R_{1\text{Cu}} = 2,74$ мм, $R_{2\text{Cu}} = 2,67$ мм, $R_{3\text{Cu}} = 2,59$ мм, $R_{4\text{Cu}} = 2,5$ мм; $R_{1\text{Al}} = 2,77$ мм, $R_{2\text{Al}} = 2,73$ мм, $R_{3\text{Al}} = 2,68$ мм, $R_{4\text{Al}} = 2,62$ мм. Точність вимірювань складала 0,01 мм.

Біля позитивного електрода (анода) відбуваються такі реакції:



Біля анода виділяється газ хлор. Біля негативного електрода (катода) відбуваються такі реакції:

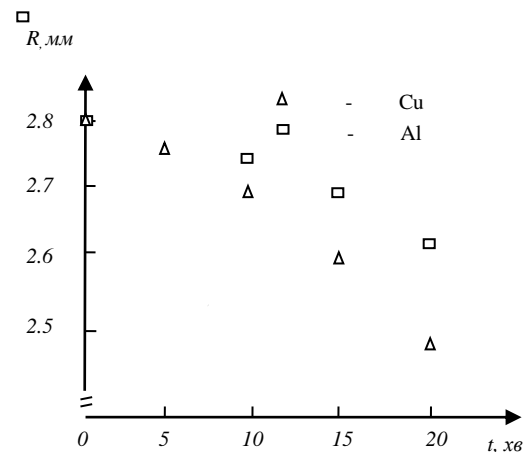
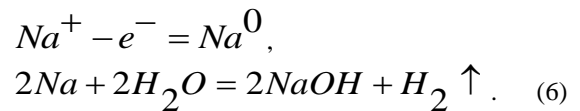


Рис. 2. Кінетика зменшення радіусів Al та Cu анодів.



Біля катода виділяється газ водень.

Константи швидкості зменшення радіусів анодів обчислювали як середнє значення чотирьох зроблених експериментів:

$$k_{Cu} = \frac{4R_0^2 - \sum_{i=1}^4 R_i^2}{\sum_{i=1}^4 t_i} \approx 1.25 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \quad (7)$$

$$k_{Al} = \frac{4R_0^2 - \sum_{i=1}^4 R_i^2}{\sum_{i=1}^4 t_i} \approx 7.29 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$k_{Cu} \approx 1,72k_{Al}, \quad (8)$$

тобто електрична корозія міді набагато швидша, ніж електрична корозія алюмінію, незважаючи на те, що $I_{Al} \geq I_{Cu}$; $I_{Al} \approx 1,1 I_{Cu}$.

Варто зазначити, що k_i має таку ж розмірність, як коефіцієнт дифузії. Такий результат став наслідком того, що електроди мали циліндричну форму.

II. Аналіз кінетики зникнення інтерметалідів у системі Al-Cu

Проаналізуємо експериментальні результати, наведені у роботі [2]. Мідні та золоті дротини, покриті тонким ($X_A = 1,2 \text{ мкм}$) шаром алюмінію відпалювали при температурах $T_1 = 175^\circ\text{C}$, $T_2 = 200^\circ\text{C}$, $T_3 = 225^\circ\text{C}$ протягом 120, 240, 360 та 480 годин. При таких температурах у системі Al-Cu існують фази CuAl_2 ($C_1 = 2/3 \approx 0,67$), CuAl ($C_2 = 1/2 = 0,5$) та Cu_9Al_4 ($C_3 = 4/13 \approx 0,308$). Швидкість утворення фаз 1, 2 та 3 між тонким шаром Al та Cu може бути обчислена за допомогою так званого «методу постійного потоку» (метод К. П. Гурова та А. М. Гусака) [4]:

$$\begin{aligned} \frac{dX_1}{dt} &\approx \frac{1-C_2}{(1-C_1)(C_1-C_2)} \frac{D_1}{X_1} - \frac{1}{C_1-C_2} \frac{D_2}{X_2} = \frac{K_1}{2X_1}, \quad X_1^2 = K_1 t, \\ \frac{dX_2}{dt} &\approx \frac{C_1-C_3}{(C_1-C_2)(C_2-C_3)} \frac{D_2}{X_2} - \frac{1}{C_1-C_2} \frac{D_1}{X_1} - \frac{1}{C_2-C_3} \frac{D_3}{X_3} = \frac{K_2}{2X_2}, \\ X_2^2 &= K_2 t, \quad \frac{dX_3}{dt} \approx \frac{C_2}{C_3(C_2-C_3)} \frac{D_3}{X_3} - \frac{1}{C_2-C_3} \frac{D_2}{X_2} = \frac{K_3}{2X_3}, \quad X_3^2 = K_3 t, \\ (X_1 + X_2 + X_3)^2 &= X^2 = K_{123} t, \quad K_{123} = (\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2} + \sqrt{K_3})^2, \end{aligned} \quad (9)$$

де D_i ($i = 1; 2; 3$) – дифузійна проникність фази i ($D_i = D_i^* \Delta C_i$), D_i^* – коефіцієнт взаємної дифузії у фазі i , ΔC_i – вузький концентраційний інтервал гомогенності фази i . Кінетичний коефіцієнт формування фази 1, K_1 , залежить від D_1 і D_2 , кінетичний коефіцієнт формування фази 2, K_2 , залежить від D_1 , D_2 та D_3 , а кінетичний коефіцієнт формування фази 3, K_3 , залежить від D_3 and D_2 . Час вичерпання алюмінію, t_0 , може бути оцінений, використовуючи закон збереження маси речовин (Рис. 3):

$$\begin{aligned} X_{Al}(t=0) \cdot 1 &= C_1 X_1(t_0) + C_2 X_2(t_0) + C_3 X_3(t_0) = \\ &= C_1 \left(\sqrt{K_1} + \frac{C_2}{C_1} \sqrt{K_2} + \frac{C_3}{C_1} \sqrt{K_3} \right) \sqrt{t_0} \approx C_1 \sqrt{K_{123}} \sqrt{t_0}, \\ t_0 &= \frac{X_{Al}^2}{C_1^2 K_{123}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Між фазою 1 та міддю після вичерпання алюмінію продовжують формуватися дві фази (фаза 2 і фаза 3):

$$\begin{aligned} \frac{dX_2}{dt} &\approx \frac{C_1-C_3}{(C_1-C_2)(C_2-C_3)} \frac{D_2}{X_2} - \frac{1}{C_2-C_3} \frac{D_3}{X_3} = \frac{K_2}{2X_2}, \quad X_2^2 = K_2 t, \\ \frac{dX_3}{dt} &\approx \frac{C_2}{C_3(C_2-C_3)} \frac{D_3}{X_3} - \frac{1}{C_2-C_3} \frac{D_2}{X_2} = \frac{K_3}{2X_3}, \quad X_3^2 = K_3 t, \end{aligned} \quad (12)$$

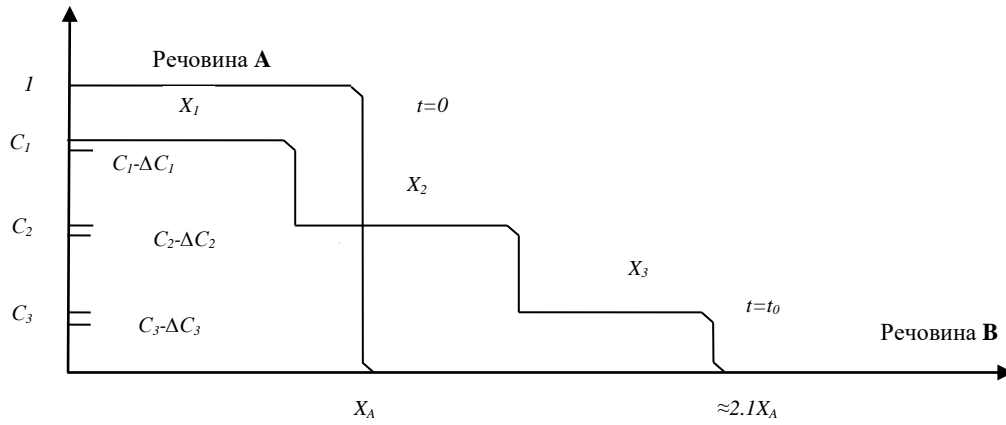


Рис. 3. Зміна концентраційного профілю після ізотермічного відпалу від $t=0$ до $t=t_0$.

$$(X_2 + X_3)^2 = X^2 = K_{23}t,$$

$$K_{23} = (\sqrt{K_2} + \sqrt{K_3})^2 \approx \frac{4}{9} K_{123}, \text{ якщо } K_1 \approx K_2 \approx K_3.$$

Час зникнення фази 1, t_1 , може бути оцінений, також використовуючи закон збереження маси речовин (Рис. 4):

$$X_{Al}(t=0) \cdot 1 = C_2 X_2(t_1) + C_3 X_3(t_1) = \sqrt{t_1} C_2 (\sqrt{K_2} + \frac{C_3}{C_2} \sqrt{K_3})$$

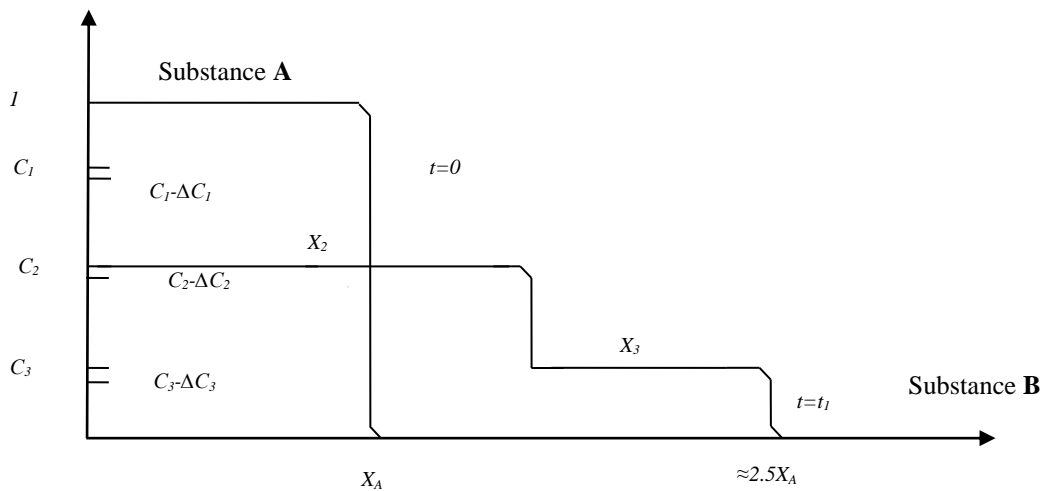


Рис. 4. Зміна концентраційного профілю після ізотермічного відпалу від $t=0$ до $t=t_1$.

$$i \quad t_1 \approx \frac{X_{Al}^2}{C_2^2 K_{23}} \approx \frac{9X_{Al}^2}{4C_2^2 K_{123}}. \quad (13)$$

Після зникнення фази 1 продовжує формуватися фаза 3 між фазою 2 та міддю:

$$\frac{dX_3}{dt} \approx \frac{C_2}{C_3(C_2 - C_3)} \frac{D_3}{X_3} = \frac{K_3}{2X_3},$$

$$X_3^2 = K_3 t \approx \frac{1}{9} K_{123} t. \quad (14)$$

Час зникнення фази 2, t_2 , може бути оцінений таким же чином (Рис. 5):

$$t_1 \approx \frac{X_A^2}{C_2^2 K_{23}} \approx \frac{9X_A^2}{4C_2^2 K_{123}} \quad i$$

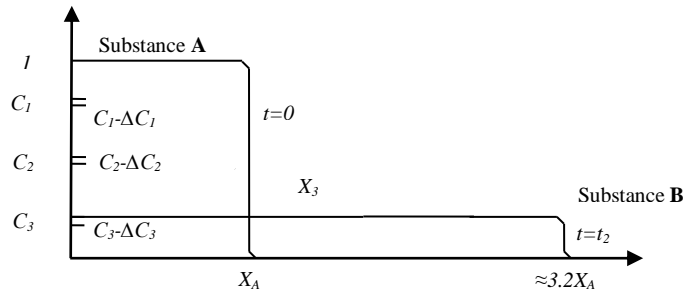


Рис. 5. Зміна концентраційного профілю після ізотермічного відпалу від $t = 0$ до $t = t_2$.

$$t_2 \approx \frac{X_{Al}^2}{C_3^2 K_3} \approx \frac{9X_{Al}^2}{C_3^2 K_{123}} \quad (15)$$

У роботі [2] обчислена залежність сумарної товщини фаз у системі Al-Cu від часу:

$$X^2 = K_{123}t + K_{01} = 3.52 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s} \cdot e^{(-3064.5/T)} t + 0.44 \mu\text{m}^2,$$

де K_{01} – константа, яка залежить від товщини початкового шару алюмінію. Сумарні кінетичні коефіцієнти утворення фаз, обчислені у вказаній роботі, мають такі значення: $K_{123}(T_1) = 3.57 \cdot 10^{-7} \text{ мкм}^2/\text{с}$, $K_{123}(T_2) = 6.26 \cdot 10^{-7} \text{ мкм}^2/\text{с}$, $K_{123}(T_3) = 7.15 \cdot 10^{-7} \text{ мкм}^2/\text{с}$. Передекспонентний множник та енергія активації формування фаз мають такі значення: $K_0 \approx 3,52 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^2/\text{с}$, $Q \approx 6,1 \text{ ккал/моль}$. Час вичерпання алюмінію, t_0 , можемо оцінити за формулою (11):

$$t_0(T_1) \approx 2520 \text{ годин}, \quad t_0(T_2) \approx 1440 \text{ годин},$$

$$t_0(T_3) \approx 1260 \text{ годин}, \quad t \approx \frac{480 \text{ h}}{1260 \text{ h}} t_0 \approx 0.4 t_0.$$

Отже, всі три фази формуються у дифузійній зоні (Рис. 6):

$$X_A(t = 0.4t_0) = C_1 \sqrt{K_{123} t_0} \sqrt{1-0.4} \approx 0.77 X_A(t=0). \quad (16)$$

Час зникнення фази 1 при температурі T_3 можемо обчислити за формулою (13): $t_1(T_3) \approx 5035 \text{ год} \approx 7 \text{ місяців}$.

Час зникнення фази 2 при температурі T_3 можемо обчислити за формулою (15): $t_2(T_3) \approx 52390 \text{ год} \approx 6 \text{ років}$.

Звісно, припущення $K_1 \approx K_2 \approx K_3$ є неправильним [5, 6, 13]. Якби були відомі значення коефіцієнтів K_1 , K_2 і K_3 , то вищенаведені оцінки були б у кілька разів меншими. Рівняння (11), (13) та (15) правильно описують експериментальні результати, отримані у роботах [5, 6].

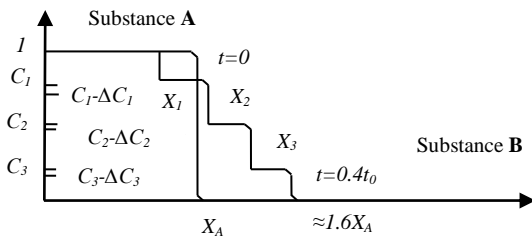


Рис. 6. Зміна концентраційного профілю у системі Al-Cu після ізотермічного відпалу від $t = 0$ до $t = 0.4t_0$.

Висновки

Швидкість електричної корозії міді набагато більша, ніж швидкість електричної корозії алюмінію, тому тонкий шар Al може запобігти електричній корозії міді. Константи швидкості зменшення радіусів анодів, kCu і kAl, мають розмірність як коефіцієнт дифузії, оскільки аноди мали циліндричну форму.

Час зникнення тонкого металевого покриття, t_0 , може бути оцінений так:

$$t_0 = \frac{X_A^2}{(C_1 \sqrt{K_1} + C_2 \sqrt{K_2} + C_3 \sqrt{K_3})^2} \approx \frac{X_A^2}{C_1^2 K_{123}},$$

де X_A – початкова товщина покриття, C_1 – концентрація речовини А у фазі 1, K_{123} – сумарний кінетичний коефіцієнт формування фаз, $C_1 > C_2 > C_3$; K_1 , K_2 та K_3 – кінетичні коефіцієнти формування фаз 1, 2 та 3.

Час зникнення фази 1, t_1 , може бути оцінений

$$\text{так: } t_1 \approx \frac{X_A^2}{C_2^2 K_{23}} \approx \frac{9X_A^2}{4C_2^2 K_{123}}.$$

Час зникнення фази 2, t_2 , може бути знайдений

$$\text{так: } t_2 \approx \frac{X_A^2}{C_3^2 K_3} \approx \frac{9X_A^2}{C_3^2 K_{123}}.$$

Необхідно зазначити, що метод К.П. Гурова та А.М. Гусака дозволяє достатньо точно описувати кінетику утворення фаз не лише для випадку дифузії вздовж меж між зернами у полікристалах з

відсмоктуванням у об'єм [7, 8, 9] (відповідник моделі Дж.К. Фішера [10]), а і для випадку дифузії вздовж дислокацій з відсмоктуванням у об'єм [11] (відповідник моделі А.Д.Ле Клера і А. Рабіновича [12]).

Ярмоленко М.В. - доктор наук, доцент, завідувач кафедри інформаційних та комп'ютерних технологій та фундаментальних дисциплін.

- [1] V.N. Pimenov, K.A. Akkushkarova, and Yu.E. Ugaste, *Fizika metallov i metalloved.* 39(4) 821 (1975).
- [2] C.S. Goh, W.L.E. Chong, T.K. Lee, and C. Breach, *Crystals* 3, No.3, 391 (2013) (<https://doi.org/10.3390/cryst3030391>).
- [3] V.I. Neverov, Yu.E. Ugaste, *Fizika i Khimia obrabotki materialov* 5, 113 (1992).
- [4] K.P. Gurov, A.M. Gusak, and M.V. Yarmolenko, *Metallofizika* 10(3), 91 (1988) (<https://mfint.imp.kiev.ua/ru/toc/v10/i05.html>).
- [5] V.V. Bogdanov, A.M. Gusak, L.N. Paritskaya, and M.V. Yarmolenko, *Metallofizika* 12(3), 60 (1990).
- [6] V.V. Bogdanov, L.N. Paritskaya, and M.V. Yarmolenko, *Metallofizika* 12(5), 98 (1990).
- [7] M.V. Yarmolenko, A.M. Gusak, and K.P. Gurov, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 65, 876 (1993) (<https://doi.org/10.1007/BF00862930>).
- [8] M.V. Yarmolenko, *Defect and Diffusion Forum* 143-147, 1567 (1997) (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.143-147.1567>).
- [9] M.V. Yarmolenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 40(9), 1201 (2018) (DOI: 10.15407/mfint.40.09.1201).
- [10] J.C. Fisher, *J. Appl. Phys.* 22(1), 1699825 (1951) (<https://doi.org/10.1063/1.1699825>).
- [11] M.V. Yarmolenko, *AIP Advances* 8, 095202 (2018) (<https://doi.org/10.1063/1.5041728>).
- [12] A.D. Le Claire and A. Rabinovich, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15, 5727 (1982) (<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/15/16/007>).
- [13] A.M. Gusak and M.V. Yarmolenko, *J. Appl. Phys.* 73(10), 4881 (1993) (<https://doi.org/10.1063/1.353805>).
- [14] M.V. Yarmolenko, *Deviation from Parabolic Growth of Phase Layers in Cylindrical and Spherical Samples: Curvature and Internal Stress Influence in Proceedings of PTM-1994*, W.C. Johnson, J.M. Howe, D.E. Laughlin, and W.A. Soffa (The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 1994), p.1177 (<https://publons.com/publon/3639123/>).
- [15] M.V. Yarmolenko, *Izvestiya AN SSSR. Metally* 3, 187 (1990) (<https://publons.com/publon/2915981/>).

M.V. Yarmolenko

Copper and Aluminum Electric Corrosion Investigation and Intermetallics Disappearance in Cu-Al System Analysis

Kyiv National University of Technologies and Design, Cherkasy, Ukraine, yarmolenko.mv@knutd.edu.ua

Copper and aluminum electric corrosion is investigated experimentally. It is founded that copper corrosion is higher than aluminum corrosion. Intermetallics disappearance rate in Cu-Al system is analyzing theoretically. Literature experimental data are used for analysis.

Key words: copper, aluminum, electrolysis, diffusion, intermetallics, phases formation kinetics.