

А. В. Дуров*

ПАЙКА КЕРАМИК TiO_2 И HfO_2

Опробованы для пайки керамик TiO_2 и HfO_2 стандартные припои серебро—медь—титан и медь—олово—свинец—титан. Для HfO_2 получены достаточно высокие значения прочности. Для TiO_2 прочных соединений получить не удалось. Потому опробованы припои, содержащие в качестве активных добавок ванадий и ниобий, с их помощью получены относительно прочные соединения керамики TiO_2 .

Ключевые слова: пайка, смачивание, диоксид титана, диоксид гафния.

Введение

Материалы на основе оксидов титана и гафния находят применение в технике. Важной технической задачей является получение неразъемных соединений керамических материалов. Одним из самых эффективных методов решения этой проблемы является пайка специальными адгезионно-активными металлическими припоями [1]. Для хорошего смачивания керамики в качестве припоев используют сплавы, содержащие элементы с высоким сродством к кислороду, чаще всего титан. В этом случае высокая адгезия обеспечивается реакцией на границе и образованием переходных слоев из продуктов реакции. Однако взаимодействие может быть слишком интенсивным, что приведет к образованию развитых, рыхлых переходных слоев и ухудшению свойств паяного соединения. В частности, в работе [2] обнаружено, что при смачивании рутила расплавом серебро—медь—титан происходит восстановление TiO_2 до низших оксидов титана. В то же время в работе [3] при смачивании керамики HfO_2 сплавами системы серебро—медь—титан подобного интенсивного взаимодействия не обнаружено. Потому была поставлена цель — исследовать возможность пайки керамик TiO_2 и HfO_2 стандартными припоями и при необходимости разработать специальную методику пайки.

Материалы и методы исследований

В работе использовали керамику на основе HfO_2 , стабилизированного 3% (ат.) Y_2O_3 , в виде дисков диаметром 12 мм и толщиной 4 мм и стержней размерами 5×4 мм, керамику TiO_2 в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 6 мм и стержней 5×6 мм, стандартные припои Ag—Cu—Ti и Cu—Sn—Pb—Ti в виде смесей порошков соответствующих металлов, а также медь, никель, ванадий и ниобий высокой чистоты, жаростойкую сталь в виде дисков диаметром 15 мм. Для опытов по смачиванию поверхность керамических дисков полировали алмазной пастой дисперсностью 0,7—0,3 мкм. Для получения паяных соединений

* А. В. Дуров — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев.

из керамических стержней вырезали образцы длиной по 8 мм, которые паяли к дискам. Опыты по смачиванию проводили в вакууме методом лежащей капли. Пайку осуществляли в вакууме с использованием вольфрамовых грузов. Полученные образцы исследовали на сдвиг.

Результаты и их обсуждение

Для припоя серебро—медь—титан данные о смачивании TiO_2 известны из работы [2], о смачивании HfO_2 — из работы [3], краевые углы смачивания составляют 31 и 33° соответственно. Проведены опыты по смачиванию исследуемых материалов припоем $Cu—Sn—Pb—Ti$. Для TiO_2 краевой угол смачивания составил 27°, для HfO_2 — 30°, этого достаточно для пайки [1]. Однако следует отметить, что застывшие капли припоя легко скалывались с поверхности керамики TiO_2 , по всей вероятности, вследствие образования рыхлого переходного слоя на границе раздела фаз.

Были изготовлены паяные соединения керамики с керамикой и керамики со сталью. Однако для TiO_2 прочность спаев была очень низкой, образцы разрушались в руках вследствие слишком интенсивного взаимодействия припоя с TiO_2 и образования рыхлых промежуточных слоев на межфазных границах. Результаты измерений прочности при сдвиге для керамики HfO_2 представлены в табл. 1, на рис. 1 — графики Вейбулла для прочности при сдвиге.

Таким образом, для HfO_2 получены достаточно высокие значения прочности, если сравнивать с результатами использования тех же припоев для других материалов [1]. Разрушение происходило главным образом по керамике, для самых прочных образцов — частично по керамике, частично по плоскости контакта керамики с припоем.

Поскольку стандартные припои непригодны для пайки TiO_2 и чтобы избежать образования рыхлых переходных слоев, были опробованы другие добавки, менее активные, чем титан—ванадий и ниобий. В качестве основ для припоя использованы никель, а также сплав $Cu—20Ni$. Присутствие никеля в меди повышало растворимость в ней

Т а б л и ц а 1. Прочность при сдвиге паяных соединений керамики HfO_2 , полученных с помощью стандартных припоев

Table 1. Shear strength of ceramic's HfO_2 brazing joints obtained by standard fillers

Схема соединения	Прочность, МПа		
	минимальная	максимальная	средняя
$HfO_2/Ag—Cu—Ti/HfO_2$	282	301	293
$HfO_2/Ag—Cu—Ti/сталь$	124	159	142
$HfO_2/Cu—Sn—Ti/HfO_2$	281	336	310
$HfO_2/Cu—Sn—Ti/сталь$	115	202	148

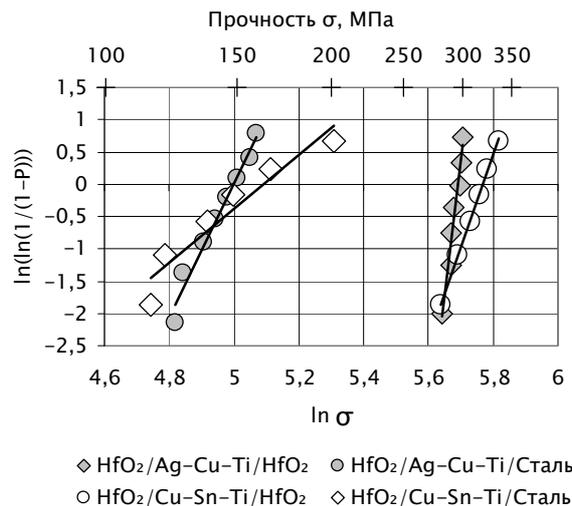


Рис. 1. Графики Вейбулла для прочности при сдвиге соединений керамики HfO₂, паянных стандартными припоями

Fig. 1. Weibull plots for shear strength of ceramic HfO₂ joints, brazed by standard fillers

ванадия и ниобия. Проведены опыты по смачиванию керамики TiO₂ расплавами Ni—V и Ni—Nb при температуре 1450 °C и расплавами Cu—Ni—V и Cu—Ni—Nb — при температуре 1200 °C. Результаты представлены на рис. 2.

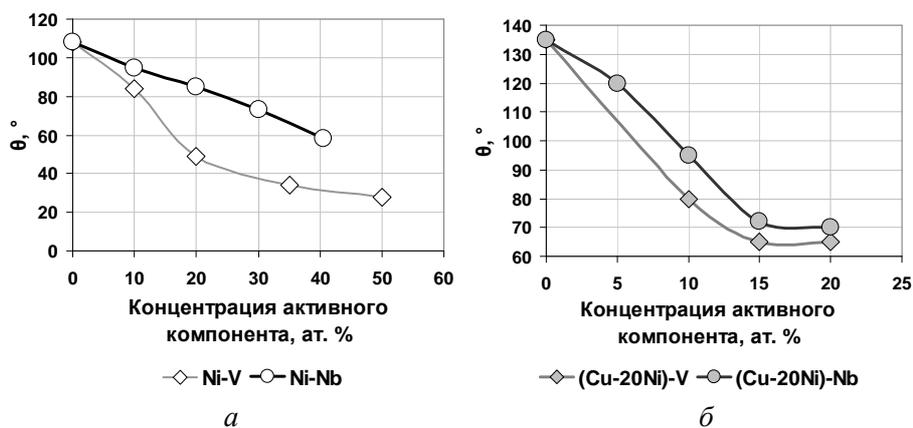


Рис. 2. Смачивание керамики TiO₂ сплавами систем Ni—V и Ni—Nb при 1450 °C (*a*) и сплавами систем Cu—Ni—V и Cu—Ni—Nb при 1200 °C (*б*)

Fig. 2. Wetting of ceramic TiO₂ by alloys of Ni—V and Ni—Nb systems at 1450 °C (*a*) and of Cu—Ni—V and Cu—Ni—Nb systems at 1200 °C (*б*)

Как видно на представленных графиках, было достигнуто достаточное для пайки смачивание керамики TiO₂ [1], хотя для лучшего заполнения паяльного зазора желательны меньшие краевые углы. Потому были

изготовлены паяные соединения керамики TiO_2 с собой, в качестве припоев применяли сплавы Ni—50V, Ni—40, 5Nb (температура 1450 °С), а также сплавы (Cu—20Ni)—15V, (Cu—20Ni)—15Nb (температура 1200 °С). Также опробован контактно-реактивный метод пайки, когда между заготовками из керамики и ниобия располагали пластинку никеля толщиной 0,2 мм, сборку нагревали до 1400 °С в вакууме, образовывалась никель-ниобиевая эвтектика, которая смачивала керамику и обеспечивала адгезию.

На рис. 3 представлены фотографии образцов соединений TiO_2 -керамики с собой и с ниобием, полученные с помощью припоя никель-ниобий.

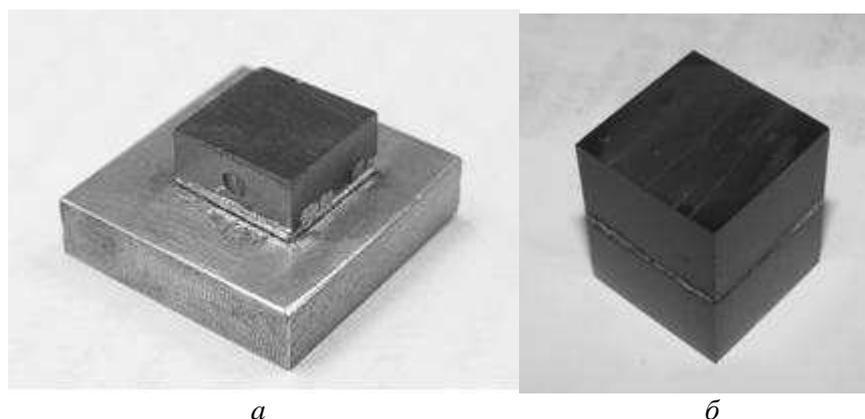


Рис. 4. Соединения TiO_2 -керамики, изготовленные по схемам $TiO_2/Ni—Nb/Nb$ (а) и $TiO_2/Ni—40.5Nb/TiO_2$ (б)

Fig. 4. Joints of TiO_2 -ceramic fabricated by $TiO_2/Ni—Nb/Nb$ (a) и $TiO_2/Ni—40.5Nb/TiO_2$ (b) schemes

Полученные паяные соединения испытывали на сдвиг, результаты представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Прочность при сдвиге паяных соединений керамики TiO_2 , полученных с помощью припоев Ni—50V, Ni—40,5Nb, (Cu—20Ni)—15V, (Cu—20Ni)—15Nb

Table 2. Shear strength of ceramic's TiO_2 -joints obtained by Ni—50V, Ni—40,5Nb, (Cu—20Ni)—15V, (Cu—20Ni)—15Nb fillers

Схема соединения	Прочность при сдвиге, МПа		
	минимальная	максимальная	средняя
$TiO_2/Ni—50V/TiO_2$	100	112	105
$TiO_2/Ni—40.5Nb/TiO_2$	85	120	103
$TiO_2/Ni—Nb/Nb$	86	99	91
$TiO_2/(Cu—20Ni)—15V/TiO_2$	101	120	110
$TiO_2/(Cu—20Ni)—15Nb/TiO_2$	95	110	104

На рис. 4 и 5 представлены графики Вейбулла для прочности при сдвиге паяных соединений керамики TiO_2 .

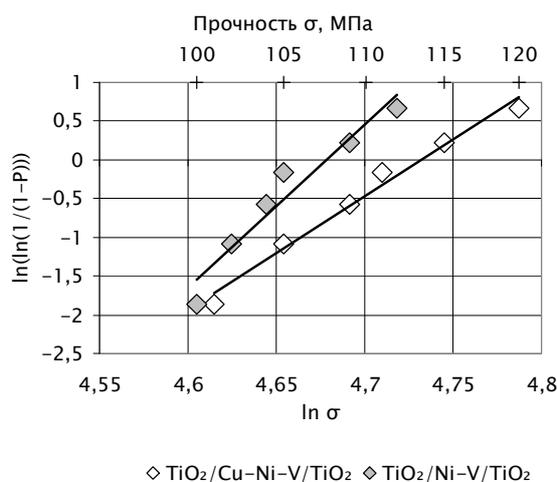


Рис. 4. График Вейбулла для прочности при сдвиге паяных соединений керамики TiO_2 , полученных с помощью припоев, содержащих ванадий

Fig. 4. Weibull plots for shear strength of brazing joints of ceramic's TiO_2 obtained using vanadium containing brazing filler

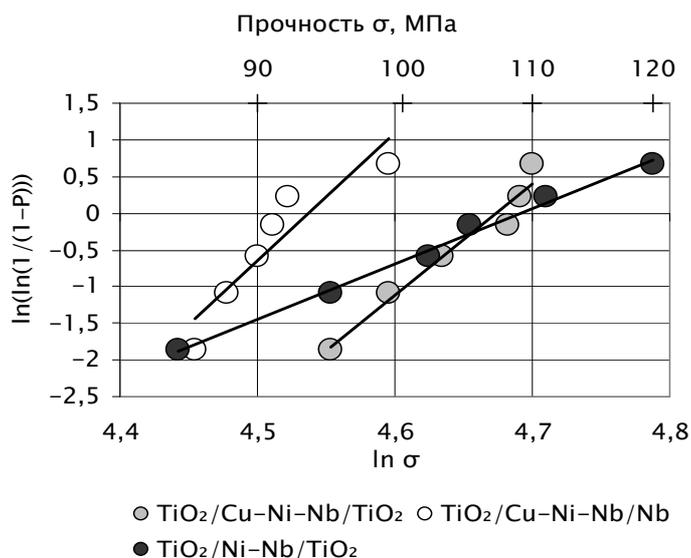


Рис. 5. График Вейбулла для прочности при сдвиге паяных соединений керамики TiO_2 , полученных с помощью припоев, содержащих ниобий

Fig. 5. Weibull plots for shear strength of brazing joints of ceramic's TiO_2 obtained using niobium containing brazing filler

Таким образом, получены относительно высокие по сравнению с применением стандартных припоев значения прочности, то есть припой,

содержащие ванадий и ниобий в качестве активных добавок, являются перспективными для пайки керамики TiO_2 .

Выводы

Для пайки керамики HfO_2 можно использовать стандартные припои $Ag—Cu—Ti$ и $Cu—Sn—Pb—Ti$. Для пайки керамики TiO_2 стандартные припои непригодны, требуется разработка специальных составов и методов соединения. Перспективными являются сплавы, содержащие ванадий или ниобий.

РЕЗЮМЕ. Вивчено можливість паяння керамік TiO_2 та HfO_2 . Для HfO_2 можна використовувати стандартні припої $Ag—Cu—Ti$ та $Cu—Sn—Pb—Ti$. Для TiO_2 перспективними є припої, що містять ванадій або ніобій.

Ключові слова: пайка, змочування, діоксид титану, діоксид гафнію.

1. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах.— К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
2. Дуров А. В. Смачивание рутила некоторыми чистыми металлами и сплавами серебро—медь—титан / А. В. Дуров, Т. В. Сидоренко, А. Ю. Коваль // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2010. — Вып. 43. — С. 72—77.
3. Дуров А. В. Исследование смачивания диоксида гафния сплавами системы серебро—медь—титан / А. В. Дуров, А. Ю. Коваль // Металлофиз. новейшие технологии. — 2011. — 33, спецвыпуск. — С. 577—582.

Поступила 12.11.12

Durov O. V.

Brazing of ceramic TiO_2 and HfO_2

Standard silver—copper—titanium and copper—tin—lead—titanium fillers were tested for brazing of ceramic TiO_2 and HfO_2 . For HfO_2 high enough strength values were obtained. For TiO_2 strong joint was not obtained so fillers contains the vanadium and the niobium as active additions was tested, relatively strong joints of ceramic TiO_2 — were obtained.

Keywords: brazing, wetting, ceramic's TiO_2 and HfO_2 .