
Раздел I

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СМАЧИВАНИЕ, АДГЕЗИЯ

УДК 621.762

Ю. В. Найдіч, В. П. Красовський, О. В. Дуров, Т. В. Сидоренко*

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЗМОЧУВАННЯ ТА ПАЯННЯ ІОННИХ ТА ІОННО- КОВАЛЕНТНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТАЛЕВИМИ РОЗПЛАВАМИ

На основі теоретичних уявлень і експериментальних результатів сформульовано основні положення, що визначають адгезію і поверхневі властивості металевих розплавів з розчиненими в них електронегативними елементами O, S, Se, F, Cl, Br. Досліджено змочування і контактну взаємодію різних керамічних матеріалів, включаючи кисневмісні сполуки (титанати барію та стронцію, оксиди цирконію, гафнію, олова, алюмінію), розплавом Ag—Cu на повітрі при високих температурах. Показано, що змочування розплавом Ag—5Cu відрізняється для різних матеріалів. Крайові кути змочування змінюються від 15° для AlPO₄ до 80° для Al₂O₃. Досліджено змочування ZnSe індієм, оловом та свинцем з добавками сірки і селену. Отримано паяні з'єднання ZnSe з металами та оксидної кераміки за металокиснєвою технологією.

Ключові слова: електронегативні елементи, комплекс $Me^{2+}-O^{2-}$, змочування, оксиди, селенід цинку, перовскитні матеріали.

Вступ

Розвиток методології з'єднання різнорідних матеріалів (включаючи кераміку) паянням і твердофазним зварюванням є важливою проблемою для сучасного матеріалознавства і розробки технологічних процесів. Високе змочування є одним з головних факторів, що забезпечують і надійне з'єднання матеріалів і його високу адгезійну міцність.

* Ю. В. Найдіч — академік НАН України, доктор технічних наук, професор, зав. відділу, Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; В. П. Красовський — доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; О. В. Дуров — кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; Т. В. Сидоренко — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи.

Теоретично, рідкий металевий припій заповнить паяльний зазор, якщо крайовий кут змочування буде $\theta < 90^\circ$. Однак для практики ця умова повинна бути сформульована більш точно: крайовий кут повинний знаходитися в інтервалі $15\text{--}20^\circ$. Але кераміка, як правило, не змочується стандартними припійними сплавами [1—4] і щоби збільшити змочувальну активність припою, зазвичай в його основу вводять металеві добавки Ti, Zr, Nb та інші, що мають високу хімічну спорідненість до атомів твердої фази.

Для керування змочуванням іонної або іонно-ковалентної кераміки існують також і альтернативні активні добавки, в якості яких можуть бути використані неметалічні електронегативні елементи VI—VII груп періодичної системи (O, S, Se, F, Cl, Br) з високою спорідненістю до електрона. Такі добавки, розчинені в металі, зменшують поверхневу і міжфазну енергію на границях поділу фаз (рідина—газ, рідина—тверде тіло). Ці явища досліджено в наших ранніх роботах, що почалися в 1960-ті роки й узагальнені в [1, 2], особливо це стосується сплавів на основі системи Ag—Cu—O.

У даній роботі докладно вивчено фізико-хімічні міжфазні процеси в сплавах, що містять електронегативні елементи, зроблено короткий огляд досліджень у цій області. Розроблено і розвинуто технологічні процеси паяння розплавами Ag—Cu—O для оксидів (Al_2O_3 тощо), підкладок BaTiO_3 та інших перовскітних матеріалів, а також з використанням сплавів In (Sn, Pb)—S (Se) для сульфїду й селенїду цинку (ZnSe , ZnS). Також для з'єднання фторидних підкладок вивчено так званий "перехресний" процес паяння, при якому застосовується припій, що містить кисень).

Загальні теоретичні положення

Як відомо, електронегативні елементи O, S, Se і F, Cl, Br — елементи VI-a та VII-a груп періодичної системи мають високу спорідненість до електрона (табл. 1).

Т а б л и ц я 1. Спорідненість до електрона елементів VI-a і VII-a груп періодичної системи [5]

Т а б л и ц я 1. Affinity to electron of elements VI-a and VII-a groups of periodic system [5]

Атом	Іон	Спорідненість до електрона, eВ	Атом	Іон	Спорідненість до електрона, eВ
VI-a			VII-a		
O	O^-	2.93	F	F^-	3,62
	O^{2-}	-6.76			
S	S^-	1.04	Cl	Cl^-	3,82
	S^{2-}	-3.47			
Se	Se^-	1.7	Br	Br^-	3,54
	Se^{2-}	-4.28			

Позитивна величина спорідненості до електрона означає, що при приєднанні його до атому відбувається звільнення енергії, негативна величина — що енергія витрачається, зокрема, на утворення іонів O^{2-} , S^{2-} або Se^{2-} . Але потрібно взяти до уваги, що при формуванні іонної сполуки витрата енергії компенсується електростатичною взаємодією протилежно заряджених іонів, котра відбувається в обох випадках. Іонні сполуки, які утворюються при з'єднанні металу з сильно електро-негативним елементом, є стабільними речовинами.

Нами висунуто припущення, що змочування іонних та іонно-ковалентних керамічних підкладок буде значно покращуватися при додаванні до основного інертного металу певної кількості елемента з високою спорідненістю до електрона, наприклад кисню. Відомо, що елементи VI групи (насамперед кисень) здатні зменшувати поверхневу енергію на границі поділу рідина—газ і міжфазну енергію на границі рідина—тверде тіло [1, 2]. Ймовірно, такий же ефект повинен спостерігатися й при додаванні елементів VII групи.

Вплив кисню на капілярні та адгезійні властивості кераміко-металічних контактних систем був досліджений та обговорений раніше для багатьох оксидних систем ($Cu-O-Al_2O_3$, $Cu-O-MgO_2$, $Ni-O-Al_2O_3$, $Ag-O-Al_2O_3$, $Ag-Cu-O-Al_2O_3$) [1—3]. Однак система $Ag-Cu-O$ особливо цікава, оскільки вона дозволяє проводити експерименти та технологічні процеси в кисневмісному (повітряному, кисневому) середовищі.

В багатьох роботах, зокрема в [6—9], було підтверджено сильний вплив кисню на поверхневий натяг металів і сплавів, а також на ступінь змочування ними оксидних поверхонь. Kingery W. D. [6], Passerone A. [7] і Ogino K. [8, 9] встановили високу поверхневу й адгезійну активність кисню в залізвмісних сплавах до Al_2O_3 . Контактні та адгезійні властивості перовськітних матеріалів, що знаходилися в контакті з розплавом $Ag-Cu-O$, розглянуто в роботі [10]. В роботах [11—13] досліджено контактну взаємодію і змочування в системах оксид/ $Ag-Cu-O$; автори також підкреслювали, що подібний ефект може спостерігатися й в таких системах, як $Ag-V_2O_5$, $Pt-Nb_2O_5$.

Для того щоби зрозуміти природу та причини такої дії електронегативних елементів, потрібно починати розгляд з найбільш вивчених систем, що містять кисневмісний сплав у контакті з оксидною поверхнею.

Механізм поверхневої та адгезійної активності кисню розглянуто в роботі [2]. Суть його полягає у наступному: в рідкому (розплавленому) металі кисень існує у формі, близької до іону O^{2-} , і може утворювати металокисневий комплекс ($Me^{2+}-O^{2-}$). Локалізація зовнішніх електронів атома металу на кисні (утворюється іон металу Me^{2+}) повинна послабити металевий зв'язок іона (Me^{2+}) з іншими нейтральними атомами металу. Таким чином, зв'язок між металевим іоном Me^{2+} металокисневого комплексу та іншими металевими атомами повинен бути більш слабким, ніж металевий зв'язок атомів один з одним: енергія зв'язку комплекс— Me менша за енергію зв'язку $Me-Me$. Це є термодинамічною умовою поверхневої активності для комплексу метал—кисень. Частинки рідини (атоми, молекули), що слабо пов'язані з іншими частинками, рухаються з

об'єму на поверхню. З іншого боку, позитивний металевий іон комплексу також адсорбується на негативно зарядженій твердій поверхні іонної підкладки, що спричиняє високу адгезійну активність комплексу метал—кисень на міжфазній поверхні рідина—тверде тіло.

З цих причин кисневмісний сплав добре змочує поверхні твердих оксидів та інших іонних сполук. Роль електронегативних елементів у механізмі поліпшення змочування полягає у втраті валентних електронів металевим атомом і в утворенні металевого іона (Me^+ або Me^{2+}). Роль кисню не є винятковою. Інші неметалічні елементи з високою спорідненістю до електрона, зокрема сірка, селен, галогени (табл. 1), а також складні аніони (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} тощо), можуть спричиняти подібний ефект, поліпшуючи змочування. Таке узагальнення було зроблене в роботі [14] й розвинуте в [2].

Дані про універсальну дію електронегативних елементів підтверджено в дослідженнях багатьох учених, наприклад у роботах [15—21]. Зокрема, відзначено, що сірка та селен, які розчинені в металах групи заліза або міді, суттєво знижують поверхневий натяг цих металів. Висока адсорбція іонів сірки та селену на міжфазній границі рідина—газ виявлена у роботі [15] при дослідженні поведінки елементів VI-а групи в залізі. Встановлено, що неметали VI-а групи мають високу поверхневу активність в металі, яка збільшується в групі від кисню до сірки, селену й телуру. Можна припустити, що в цих випадках процес і механізм капілярної активності розплавів будуть подібні до дії кисню, яка розглянута раніше: при розчиненні в рідкому металі іонів кисню, сірки, селенів ($X = O^{2-}$, S^{2-} , Se^{2-}) утворюватимуться комплекси $Me^{2+}-X^{2-}$, котрі будуть взаємодіяти з іонною або іонно-ковалентною поверхнею твердої фази.

Встановлено перехресний вплив (“перехресний ефект”) — вплив різних електронегативних добавок, що стимулюють змочування в різних контактних системах: кисень збільшує змочування фторидів, хлор діє аналогічно в оксидній системі (рис. 1). Здатність атомів добавок приєднувати до себе електрон є головним чинником, який обумовлює виникнення зв'язку між позитивним металевим іоном та негативно зарядженою поверхнею іонної сполуки.

Аналіз і систематизація експериментальних даних по адгезії, змочуванню і міжфазній активності електронегативних елементів, розчинених у рідких металах, дозволили розвинути теоретичні, фізико-хімічні основи цих процесів і методів керування ними. Однак є труднощі в поясненні поверхневої та адгезійної активності різних електронегативних елементів.

На основі літературних даних і наших теоретичних уявлень та експериментальних результатів можна сформулювати основні положення, що визначають адгезію і поверхневі властивості таких речовин (електронегативних елементів).

1. Основний цифровий критерій — спорідненість елемента до електрона. Дані представлені в табл. 1.

2. Потрібно брати до уваги, що об'єкти, які розглядаються в контакт з розплавами та містять електронегативні елементи, є твердими матеріалами з іонним (іонно-ковалентним) типом хімічного зв'язку.

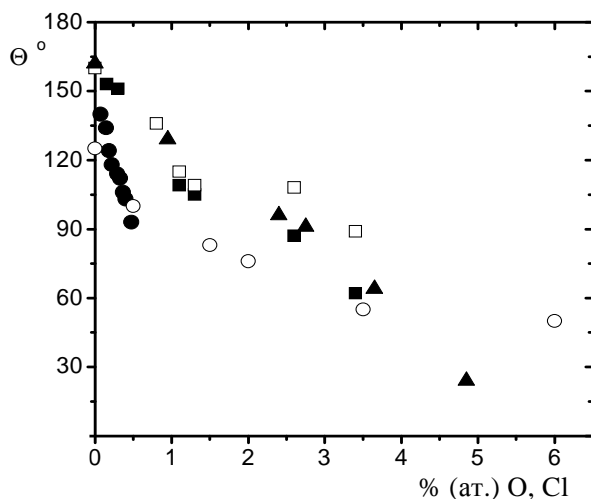


Рис. 1. Адгезійна активність кисню і хлору в оксидних системах: ● — Ni—O₂—Al₂O₃ (1770 К, вакуум); ■ — Cu—O₂—Al₂O₃ (1420 К, вакуум); □ — Cu—O₂—MgO (1420 К, вакуум); ○ — (Ag—28Cu)—O₂—CaF₂ (1420 К, повітря); ▲ — Bi—Cl—UO₂ (1070 К, [22])

Fig. 1. Adhesion activity of oxygen and chlorine: ● — Ni—O₂—Al₂O₃ (1770 K, vacuum); ■ — Cu—O₂—Al₂O₃ (1420 K, vacuum); □ — Cu—O₂—MgO (1420 K, vacuum); ○ — (Ag—28Cu)—O₂—CaF₂ (1420 K, air); ▲ — Bi—Cl—UO₂ (1070 K, [22])

3. При взаємодії (розчиненні) електронегативних елементів з металевим розплавом основи сплаву хімічні зв'язки іонного характеру є визначальними.

4. Катіонно-аніонна взаємодія ускладнена поляризацією аніону катіоном і навпаки.

5. Зсув орбіталі електрона при поляризації зазвичай більш суттєвий для аніону великого розміру. Цей ефект збільшує локальну щільність електронної хмари, а ковалентний компонент хімічного зв'язку з'являється в системі катіон—аніон лише тоді, коли електрони близькі. Зв'язок у комплексах Me⁺—X⁻ також має частково ковалентний характер.

6. Теоретичні розрахунки міжатомної взаємодії показали, що елементи VI і VII груп періодичної системи формують сполуки з металами (наприклад, Ag, Zn, In, Sn утворюють такі сполуки, як AgF, AgCl, AgBr, ZnO, ZnS, ZnSe), в яких неіонна частина в загальному зв'язку зменшується в рядях F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ і O²⁻ < S²⁻ < Se²⁻ [23].

7. Згідно з розглядом металокисневих систем, висока іонність зв'язку в комплексі Me²⁺—O²⁻ обумовлює стійку локалізацію електронів біля іона кисню, а значить, і збільшення міцності зв'язку. Це спричиняє також зростання поверхневої активності комплексу. Але якщо стійкість зв'язку Me—O дуже висока, то енергія зв'язку комплекс—метал може виявитися настільки низкою, що утворюється нова фаза — твердий оксид, який

нерозчинний у рідкому металі. Отже, для досить високої поверхневої й адгезійної активності електронегативного елемента необхідно оптимальне співвідношення міцності зв'язку в комплексі $Me^{2+}-O^{2-}$ і в системі комплекс—метал.

Метою даної роботи є вивчення закономірностей процесів змочування керамічних матеріалів з використанням електронегативних елементів, а також розширення діапазону знань про високотемпературну капілярність та адгезійні властивості нових (недосліджуваних раніше) матеріалів, що з'єднуються.

Методика експериментів та матеріали

Змочування проведено методом лежачої краплі у вакуумі ($\sim 10^{-4}$ Па), на повітрі, у середовищі чистого проточного кисню та в гелії при температурах 870—1370 К. Поверхневу енергію на міжфазній границі рідина—газ вимірювали методом “великої” краплі. Для змочування і технологічних процесів використано наступні керамічні підкладки: оксиди (Al_2O_3 -кераміка та монокристали; ZrO_2 , (стабілізований 3,5% (мол.) Y_2O_3); HfO_2 ; SnO_2 та кераміка SiO_2), перовскітні матеріали ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$, $Pb(Nb, Zr, Ti)O_3$), солі ($AlPO_4$, CaF_2 , $ZnSe$).

Усі досліджувані тверді матеріали важливі для практики й цікаві з теоретичної точки зору. Особливо перспективними є перовскітні матеріали, а також кераміка ZrO_2 та $ZnSe$.

Підкладки було відшліфовано та відполіровано алмазним порошком. Середня шорсткість поверхні R_a становила менше 0,01 мкм для $ZnSe$ і близько 0,02 мкм для $BaTiO_3$, ZrO_2 та Al_2O_3 .

Для експериментів по змочуванню вибрано метали Cu, Ag (чистота 99.999%), In, Sn, Pb (чистота $\geq 99.995\%$), а також бінарні сплави на основі системи Ag—Cu. Як добавки використано S та Se, які додавали під час експерименту до металів (In, Sn, Pb). Сплави Ag—Cu одержували заздалегідь в процесі плавлення у вакуумі в графітових тиглях. Точність вимірювання крайових кутів змочування становила $\pm 2^\circ$; а поверхневого натягу — ± 10 мДж/м².

Мікроструктури зони контакту кераміка—метал досліджено методами оптичної та електронної мікроскопії, склади фаз визначено за допомогою рентгенофазового аналізу.

Результати та їх обговорення

Фізико-хімічні процеси на міжфазній поверхні та технології паяння сільподібних підкладок (CaF_2 , $ZnSe$, $AlPO_4$, $BaTiO_3$, деякі інші перовскіти) й оксидних матеріалів

У роботі досліджено змочування розплавом Ag—Cu на повітрі при високих температурах і контактну взаємодію різних керамічних матеріалів, включаючи кисневмісні сполуки ($BaTiO_3$, ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 тощо). Слід зазначити, що вперше технологія металокисневого паяння оксидної кераміки розроблена нами ще в 1962 р. [24]. Зараз розглянуто варіант даної технології з використанням атмосфери чистого кисню, а також можливість її застосування для паяння інших груп сполук з іонним (іонно-ковалентним) типом хімічного зв'язку.

Результати наших експериментів показали, що кисень з повітря, який розчиняється в розплаві й окиснює мідь, суттєво поліпшує змочування іонних та іонно-ковалентних сполук, включаючи стехіометричний титанат барію, інші перовскітні матеріали, а також досліджені нами оксиди ZrO_2 , HfO_2 та SnO_2 . Дані дослідження змочування різних керамічних матеріалів розплавом $Ag-Cu$ на повітрі наведено в табл. 2 і на рис. 2.

Т а б л и ц я 2. Змочування різних керамічних матеріалів розплавом $Ag-Cu$ на повітрі ($T = 1270\text{ K}$)

Table 2. Wetting of different ceramic materials by $Ag-Cu$ melts on air ($T = 1270\text{ K}$)

Матеріал	Крайовий кут змочування, град	
	$Ag-5Cu$	$Ag-39Cu$
Al_2O_3	80	40
CaF_2	81	80
HfO_2	44	28
ZrO_2	54	46
SnO_2	45	20
$BaTiO_3$	56	43
$Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$	46	–
$SrTiO_3$	44	–
$Pb(Nb, Zr, Ti)O_3$	51	27
$AlPO_4$	15	3

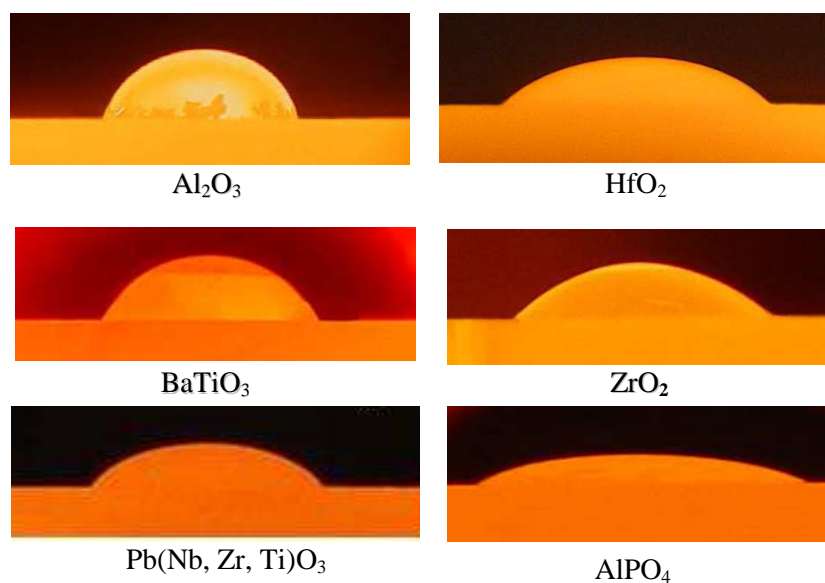


Рис. 2. Змочування керамічних матеріалів розплавом $Ag-5Cu$ ($T = 1270\text{ K}$)

Fig. 2. Wetting of ceramic materials by $Ag-5Cu$ melts ($T = 1270\text{ K}$)

Проведено порівняння отриманих даних з результатами експериментів у вакуумі та на повітрі. Показано, що при нагріванні BaTiO_3 у вакуумі його стехіометричні властивості втрачаються [25, 26]. При 1250 К у вакуумі срібло не змочує титанат барію, утворюючи крайовий кут 129° . У присутності кисню змочування значно поліпшується. На повітрі крайовий кут змочування чистим сріблом підкладок BaTiO_3 складає 96° , а у чистому кисні — 75° . Додавання міді до розплаву срібла (10% (ат.)) спричиняє значне зниження значень крайового кута до $45\text{—}47^\circ$ (на повітрі) та майже повне розтікання розплаву ($\theta \approx 5\text{—}10^\circ$) в атмосфері чистого проточного кисню (рис. 3).

Отже, підвищення парціального тиску кисню в системі Ag—Cu—O приводить до зростання вмісту розчиненого в сплаві кисню, що дозволяє значно знизити кількість міді в розплаві срібла, бо навіть невеликої її кількості вистачає для отримання оптимальних для паяння крайових кутів та адгезії. Крім того, досліджено змочування іонних (іонно-ковалентних) керамічних підкладок системою Ag—Pb—O , в якій може розчинятися значна кількість кисню з повітря (рис. 4).

Показано, що збільшення вмісту свинцю в розплаві срібла приводить до зменшення крайових кутів змочування в усіх досліджуваних нами системах. Але ефект, що викликаний додаванням Pb , виявляється менш

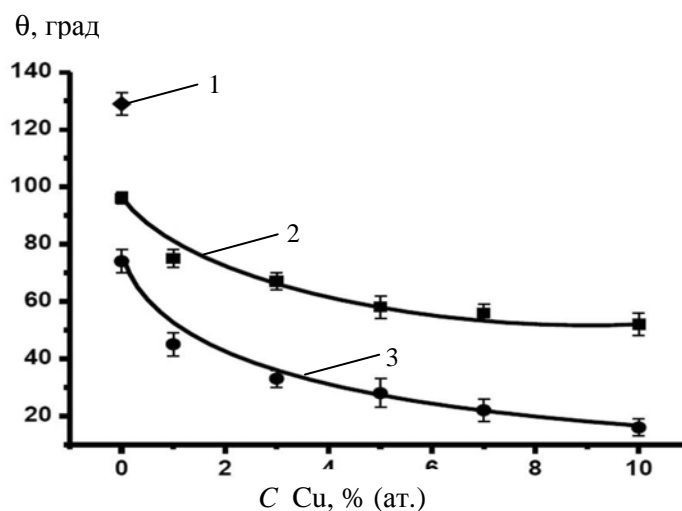


Рис. 3. Залежності крайових кутів змочування стехіометричного титанату барію від концентрації міді в розплаві системи Ag—Cu—O при 1270 К [26]: 1 — розплав Ag в вакуумі; 2 — розплав Ag—Cu на повітрі; 3 — розплав Ag—Cu у кисні

Fig. 3. Dependence of contact angle for the ferroelectric BaTiO_3 ceramic by Ag—Cu—O melt in air and pure oxygen at concentration of copper at 1250 К [26]: 1 — pure Ag (vacuum); 2 — Ag—Cu (air); 3 — Ag—Cu (oxygen)

сильним, ніж це спостерігається для міді. Отже, система Ag—Cu—O є більш перспективною для практичного застосування при паянні та металізації іонної (іонно-ковалентної) кераміки на повітрі.

Досліджено мікроструктуру перехідних шарів на міжфазній поверхні кераміка—метал. Показано, що в зоні контакту металу з оксидним матеріалом має місце висока концентрація CuO, а це забезпечує гарне змочування в системі (рис. 5). Аналіз зони контакту кераміка—сплав

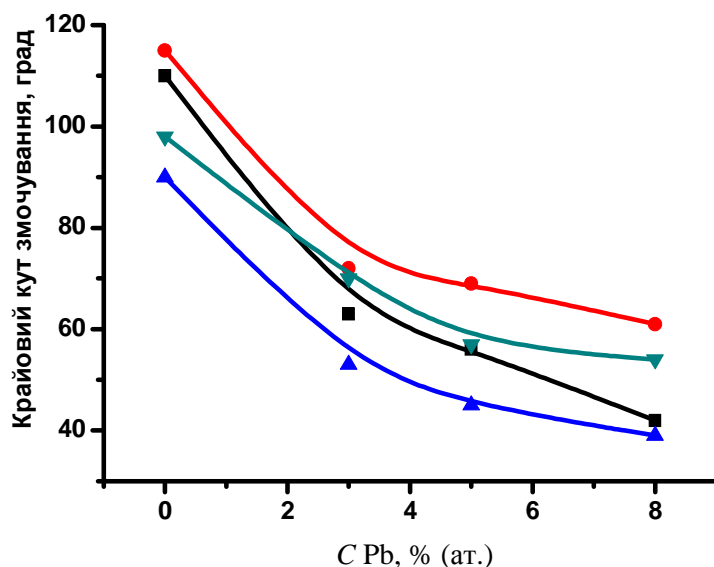


Рис. 4. Залежності крайових кутів змочування різних керамічних матеріалів від концентрації свинцю в розплаві системи Ag—Pb—O (повітря, $T = 1170$ K): ● — Pb(Nb, Zr, Ti)O₃; ■ — Al₂O₃; ▲ — SiO₂; ▼ — SnO₂

Fig. 4. Dependence of contact angle for different ceramic materials by Ag—Pb—O melt in air and pure oxygen at concentration of lead at 1170 K: ● — Pb(Nb, Zr, Ti)O₃; ■ — Al₂O₃; ▲ — SiO₂; ▼ — SnO₂

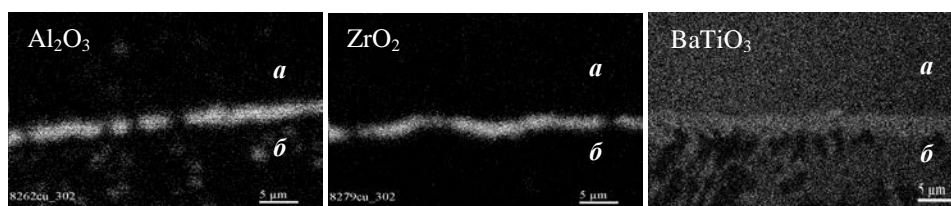


Рис. 5. Мікроструктури контактної області метал—кераміка (*a* — кераміка; *b* — сплав Ag—Cu): розподіл міді за даними СЕМ

Fig. 5. Microstructures of metal—ceramics contact area (*a* — ceramics; *b* — Ag—Cu alloy): distribution of copper — SEM

Ag—Cu—O показав присутність перехідного шару товщиною 3—10 мкм, що, мабуть, є результатом дифузії міді в підкладку. На мікрофотографіях також примітно, що для Al_2O_3 шар, багатий міддю, значно менш однорідний, чим, наприклад, для ZrO_2 та BaTiO_3 . Ці розходження в структурі міжфазної поверхні можуть пояснювати різний ступінь змочування в досліджених системах: так звані острівкові перехідні шари зумовлюють більш високі значення крайових кутів змочування.

Щоби з'ясувати, за яких умов у системі створюється перехідний шар, багатий на мідь, було підготовлено суміші порошоків срібла, міді й досліджуваних керамічних матеріалів (Al_2O_3 , ZrO_2 , BaTiO_3). З сумішей пресували таблетки та відпалювали на повітрі при 1270 К. Зразки досліджено методом високотемпературної рентгенографії, завдяки чому підтверджено наявність сполук міді в даних умовах (рис. 6). Також слід зазначити, що для системи Al_2O_3 —(Ag—Cu—O) виявлено присутність нової фази Al_2CuO_4 . Ймовірно, саме реакція Al_2O_3 та CuO спричиняє формування несучільного перехідного шару в зоні контакту кераміка—метал, що також може призводити до погіршення змочування кераміки Al_2O_3 розплавом Ag—Cu—O у порівнянні з іншими дослідженими матеріалами. В інших системах, наприклад в BaTiO_3 —(Ag—Cu—O) (рис. 6, б), формування таких нових фаз не виявлено, що може свідчити про відсутність інтенсивної взаємодії розплаву з підкладкою. Спостерігалось утворення більш однорідного шару оксиду міді в зоні контакту металічного розплаву з керамікою.

На основі одержаних нами даних по змочуванню випробувано припійні композиції і розроблено оптимальні технологічні режими для паяння і металізації перовскитних і оксидних матеріалів у середовищі кисню, отримано паяні керамічні зразки (рис. 7). Виміряно їх міцність при зрушенні стикових з'єднань кераміка—кераміка. Міцність була 46 МПа. Це складає 88% від середньої міцності монолітної кераміки, що у два рази більше міцності (за даними в літературі) паяної перовскитної кераміки з конструкційним металом.

Металом, до якого можна припаяти сегнетоелектрик BaTiO_3 , є платина (провідні електроди, пластини). Чисте срібло також можна використати для паяння завдяки низкій температурі плавлення сплавів Ag—Cu—O, що нижче температури плавлення чистого срібла.

Отже, в роботі розглянуто основні закономірності процесів змочування та контактної взаємодії на міжфазних границях декількох груп хімічних сполук, що мають іонний або іонно-ковалентний тип зв'язку (оксиди, солі, які мають простий і складний аніон тощо); проаналізовано та узагальнено дані сучасних та ранніх робіт у області високотемпературної капілярності, а також основні фактори та умови, за допомогою яких можна впливати на перебіг адгезійних процесів. Вивчено змочування у повітряному середовищі оксидних та деяких перовскитних керамічних матеріалів розплавами Ag—Cu—O і Ag—Pb—O. Показано, що збільшення вмісту міді (свинцю) в розплаві срібла спричиняє поліпшення змочування в системі за рахунок зростання вмісту розчиненого в розплаві кисню, який є адгезійною та поверхнево-активною речовиною. Виявлено, що за допомогою зміни парціального тиску в системі (коли експерименти

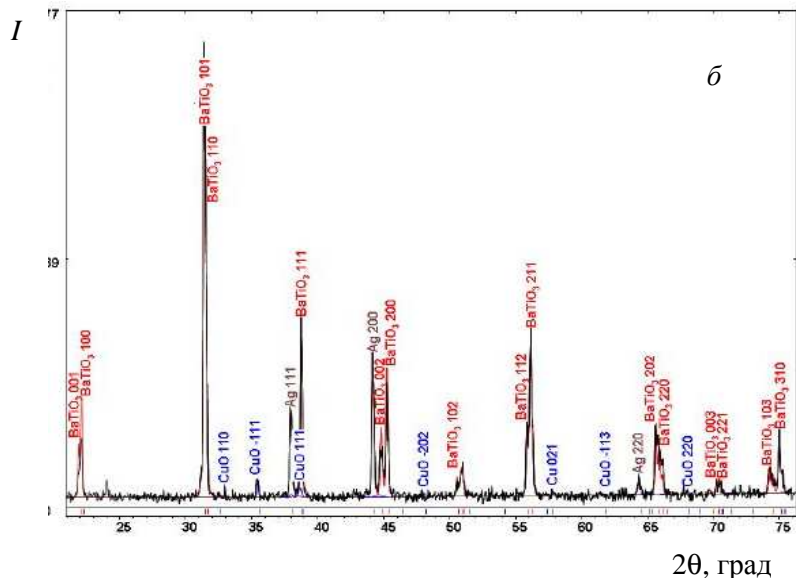
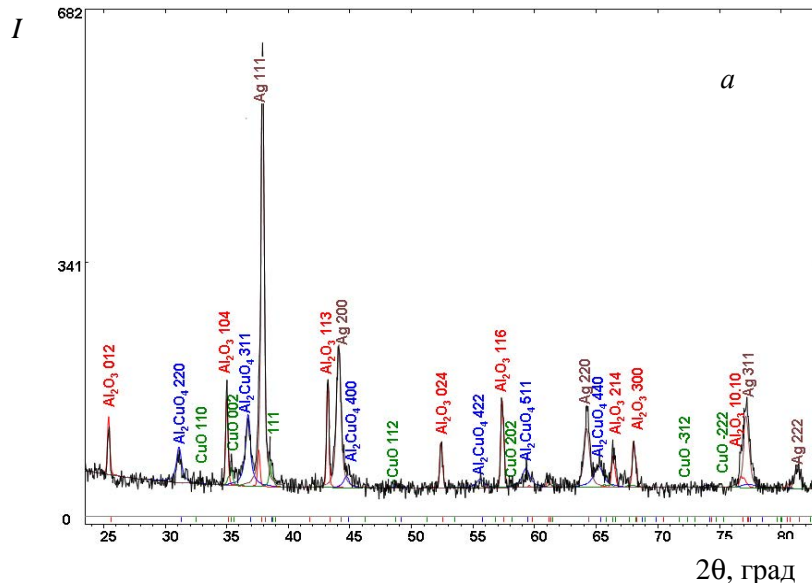


Рис. 6. Дифрактограми відпресованих сумішей порошоків срібла, міді і кераміки після відпалу на повітрі (1270 К, 15 хв): *a* — Al_2O_3 ; *b* — BaTiO_3

Fig. 6. Diffractograms of pressed mix of silver, copper and ceramic powders composition on air (1270 K, 15 min): *a* — Al_2O_3 ; *b* — BaTiO_3

проводяться в атмосфері чистого кисню) можна отримати досить високий ступінь змочування і зберегти весь спектр унікальних фізико-хімічних властивостей кераміки. Крім того, встановлено, що підвищення температури експерименту також сприяє поліпшенню змочування в досліджених нами системах. Вивчено та проаналізовано мікроструктуру зони контакту кераміки з металом.

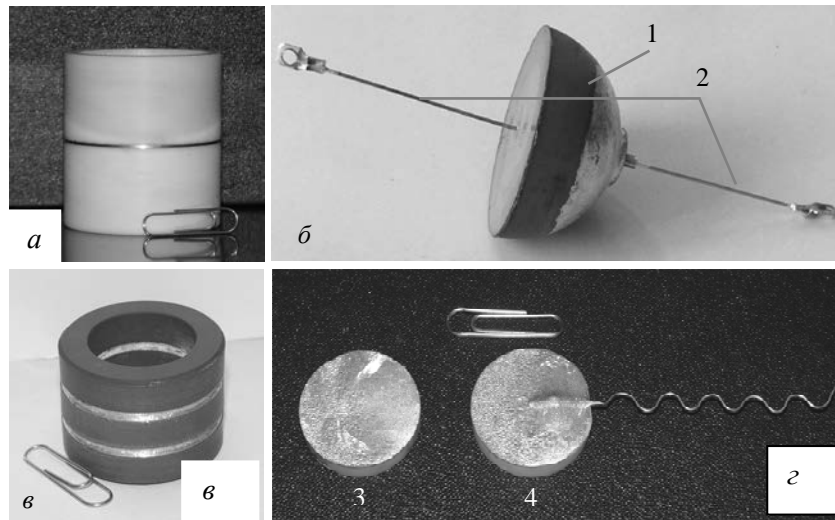


Рис. 7. Зразки кераміки, паяної або металізованої за металокисневою технологією: *a* — зборка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Pt—Al}_2\text{O}_3$, паяна припоєм Ag—Cu—O ; *б* — паяний компонент для спеціального пристрою транспортних ліній (1 — кераміка BaTiO_3 , металізована Ag—Cu—O ; 2 — платинові електроди); *в* — деталь електронно-променевого пристрою, що містить кільця з кераміки Al_2O_3 , паяні припоєм Ag—Cu—O ; *г* — кераміка BaTiO_3 , металізована на повітрі пастою Ag—4Cu (3) і пастою Ag—4Cu з одночасним паянням платинового струмопідводу (4)

Fig. 7. Samples of ceramics which was brazed or metalized by metal—oxygen technology were: *a* — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Pt—Al}_2\text{O}_3$ assembly brazed by Ag—Cu—O filler; *б* — brazed components for transport lines (1 — ceramic BaTiO_3 metalized by Ag—Cu—O filler; 2 — Pt electrodes); *в* — ceramic Al_2O_3 brazed by Ag—Cu—O filler; *г* — ceramic BaTiO_3 metalized on air by Ag—4Cu (3), metalized by Ag—4Cu with simultaneous brazing of platinum current lead (4)

Розроблено та запропоновано режими металізації та паяння іонних (іоно-ковалентних) сполук із застосуванням припоїв, що містять добавки елементів в високою спорідненістю до кисню. Отримано зразки паяних з'єднань оксидних і перовскітних матеріалів.

Змочування і паяння селеніду цинку

Оптична кераміка із селеніду цинку є прозорою в широкому спектральному діапазоні від видимої частини спектра до інфрачервоного випромінювання. Вона використовується в оптичних приладах як вихідні вікна світлової енергії в інфрачервоному діапазоні, наприклад, у газових лазерах і криостатах для оптичних досліджень властивостей напівпровідникових матеріалів і фотоприймальних елементів. Особливістю зазначених приладів є стійкість і надійність усіх вузлів і з'єднань при низьких температурах (криостати працюють при

температурах рідкого азоту), висока вакуумна щільність з'єднань (натікання не повинне перевищувати 10^{-9} л·мкм/с) та збереження цілісності з'єднань при термоциклічних навантаженнях від температури рідкого азоту до температури кипіння води, тобто 77—370 К.

Важливою задачею при створенні оптичних приладів є розробка способів з'єднання керамічного матеріалу з металевими елементами приладу, що забезпечувало би зазначені експлуатаційні характеристики. Ускладнює задачу кріплення кераміки до металів невисока механічна міцність матеріалу із селеніду цинку і його низька температура сублімації — 970 К.

Дифузійне зварювання кераміки ZnS з міддю і коваром H29K18 в аргоні при температурі 1120 К, тиску $P = 8\text{—}10$ МПа виконано у роботі [27]. Для підвищення міцності звареного з'єднання рекомендується сульфідувати поверхню металу перед зварюванням. Крім того, високі залишкові напруги в паяному шві через різні КТЛР сульфїду цинку ($\alpha = 7,85 \cdot 10^{-6}$ 1/К) і міді ($\alpha = 16,6 \cdot 10^{-6}$ 1/К) будуть позначатися на міцності паяного з'єднання і його вакуумній щільності. Дифузійне зварювання можна проводити при більш низьких температурах (до 870 К) з використанням алюмінієвої прокладки. Однак високий тиск потрібен й у цьому випадку, що є негативним чинником.

Одним з найбільш надійних способів кріплення неметалів з металами є адгезійно-активне паяння за допомогою високопластичних припоїв з використанням електронегативних елементів (S, Se у даному випадку) як активних компонентів для поліпшення змочування кераміки ZnSe пластичними металами (In, Sn, Pb).

Змочування ZnSe-підкладки різними металами і сплавами вивчали, щоби розробити технологію паяння і підібрати оптимальні склади припоїв і параметри процесу. Застосовували легкоплавкі метали: In, Sn, Pb і домішки S, Se. Змочування і паяння проводили в середовищі гелію при тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па і температурі 970 К. Результати по змочуванню наведено на рис. 8.

Крайовий кут змочування різко зменшується (змочування покращується вже при добавці 0,1% (ат.) S, Se). Поверхневий натяг сплавів також зменшується [19—21]. Сірка є більш адгезійно- і поверхнево-активним елементом у порівнянні із селеном. Їхнє поведження подібно поведженню кисню в сплаві мідь—срібло.

Залежності крайового кута змочування для титан- і сірковмісних систем наведено на рис. 9. Величини кутів при 970 К близькі. Механізм дії S і Se до ZnSe подібний дії кисню до оксидної кераміки. Титан є також адгезійно-активним металом для ZnSe, однак паяння ZnSe припоями, що містять титан, призводить до порушення оптичних властивостей кераміки. Таким чином, припої з вмістом титану не підходять для паяння кераміки ZnSe і, відповідно, використовуються припої, що містять S і Se.

На основі цих досліджень створено технологічні процеси паяння оптичної кераміки ZnSe з залізонікелевими сплавами (H42 (Fe—42% (мас.) Ni); коваром H29K18 (Fe—29Ni—17Co (% (мас.))). Ці матеріали мають близькі значення КТЛР при температурі паяння (для ZnSe і коvara $\alpha = 7,57 \cdot 10^{-6}$ і $6,5 \cdot 10^{-6}$ 1/К відповідно). Розроблено конструкції паяних з'єднань, спосіб паяння, склади високопластичних адгезійно-активних

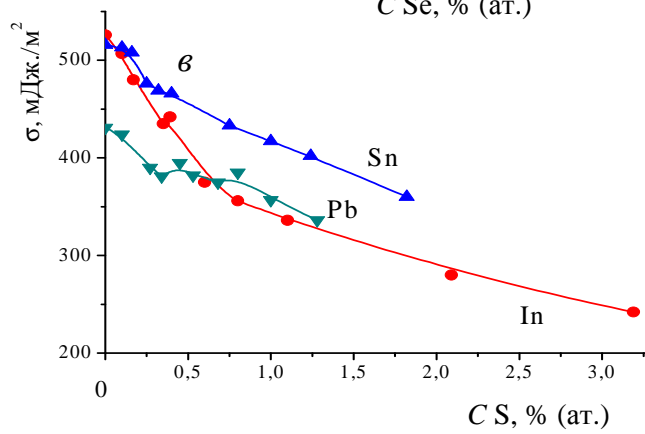
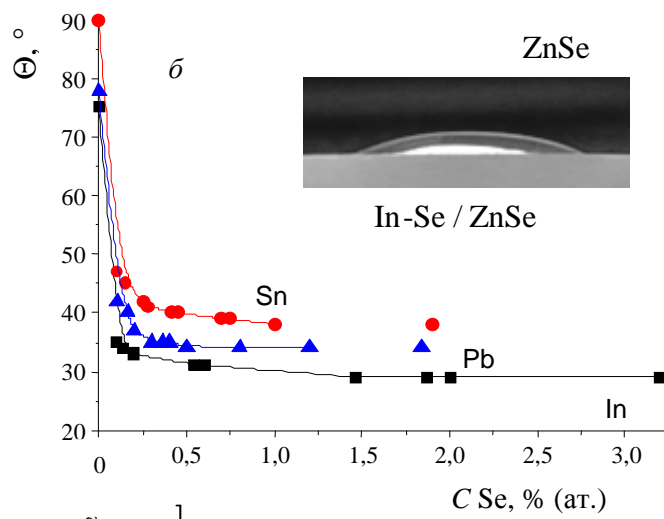
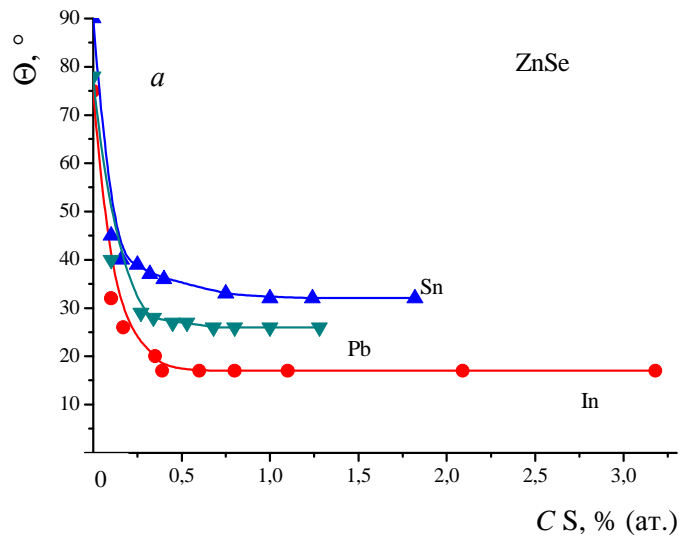


Рис. 8, а—в

Fig. 8, a—e

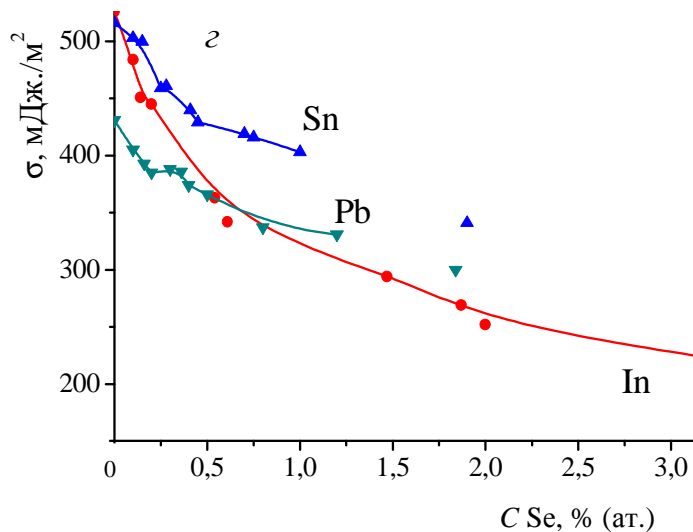


Рис. 8. Залежності крайових кутів змочування (a , b) у системах Me (In, Sn, Pb)—S, Se/ZnSe від концентрації S та Se і поверхневий натяг (σ , γ) сплавів (In, Sn, Pb)—S, Se (гелій, при тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па, $T = 970$ К)

Fig. 8. Dependences of contact angles from S, Se concentration (a , b) in Me (In, Sn, Pb)—S, Se/ZnSe systems and surface tension (σ , γ) of (In, Sn, Pb)—S, Se alloys (helium medium at pressure $0.5 \cdot 10^5$ Pa, temperature 970 K)

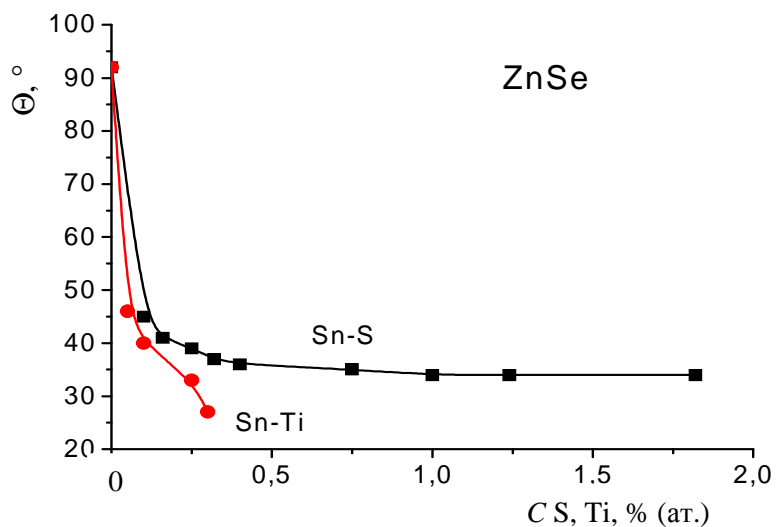


Рис. 9. Змочування ZnSe сплавами Sn—S і Sn—Ti у середовищі гелію при тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па і температурі 970 К

Fig. 9. Wetting of ZnSe by Sn—S and Sn—Ti melts in helium medium at pressure $0.5 \cdot 10^5$ Pa and at temperature 970 K

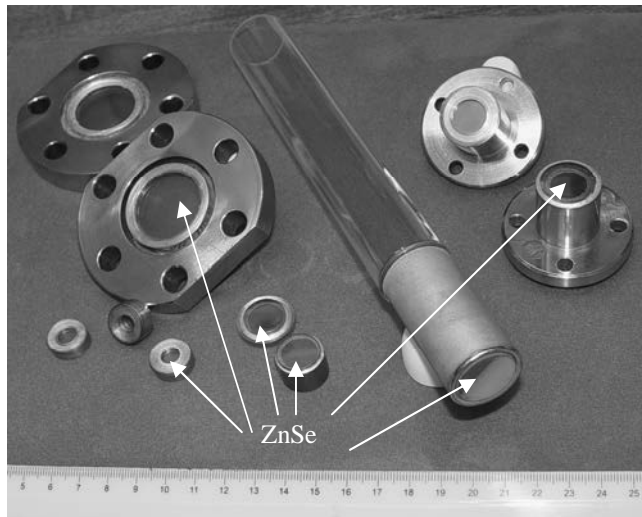


Рис. 10. Паяні вікна для оптично- і інфрачервоно-прозорих спеціальних криогенних і газорозрядних приладів

Fig. 10. The soldered windows of optical and infrared light transparent for special cryogenic and gas discharge devices

припоїв із сіркою і селеном (які захищені патентами СРСР [28, 29]. Отримано паяні вихідні вікна інфрачервоного випромінювання оптичних криостатів і газорозрядних приладів діаметром до 12—50 мм (рис. 10).

Дослідження на вакуумну щільність показали, що паяні з'єднання мають величину натікання 10^{-9} л·мкм/с. Термоцикування здійснювали по режиму 300—370—77—370—300 К. Проведено 10 циклів випробувань. Після кожного циклу визначали вакуумну щільність спаїв. Порушення герметичності не відбувається. Випробування зразків на розрив показали когезійне руйнування спаїв по тілу кераміки.

Висновки

Розроблено метод паяння припоями з використанням електронегативних елементів з високою спорідненістю до електрона, які збільшують адгезійну здатність припоїв та покращують змочування. В припоях застосовуються елементи VI—VII груп періодичної системи (O, S, Se, F, Cl, Br).

Запропоновано метод паяння кераміки з іонною та іонно-ковалентною природою хімічного зв'язку, альтернативний до традиційного методу паяння з використанням припоїв із хімічно-активними домішками (Ti, Zr, V і інш.).

Досліджено фізико-хімічні міжфазні процеси в сплавах, що містять електронегативні елементи. Змочування є різним для різних матеріалів, крайові кути змочування змінюються від 15° для $AlPO_4$ до 80° для Al_2O_3 у

дослідах із сплавами Ag—5Cu. Це пояснено різним ступенем взаємодії окисненої міді і підкладки.

Вивчено капілярні та адгезійні властивості металевих розплавів з сіркою та селеном при змочуванні селеніду цинку. Розроблено припої та технологію паяння кераміки ZnSe з металами. Отримано паяні з'єднання.

РЕЗЮМЕ. На основе теоретических представлений и экспериментальных результатов сформулированы основные положения, которые определяют адгезию и поверхностные свойства металлических расплавов с растворенными в них электроотрицательными элементами (O, S, Se, F, Cl, Br). Исследованы смачивание и контактное взаимодействие разных керамических материалов, включая кислородсодержащие соединения (титанаты бария и стронция, оксиды циркония, гафния, олова, алюминия), расплавом Ag—Cu на воздухе при высоких температурах. Смачивание Ag—5Cu является разным для разных материалов, краевые углы смачивания изменяются от 15° для AlPO₄ до 80° для Al₂O₃. Исследованы смачивание ZnSe индием, оловом и свинцом с добавками серы и селена. Получены паяные соединения ZnSe с металлами и оксидной керамики, паянной по металлокислородной технологии.

Ключевые слова: электроотрицательные элементы, комплекс Me²⁺—O²⁻, смачивание, оксидные материалы, селенид цинка, перовскитные материалы.

1. *Naidich Y. V.* Advance in the theory of ceramic/liquid metal systems wettability. Peculiarity of contact processes for transition and non-transition metals // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2013. — Вып. 46. — С. 3—62.
2. *Naidich Yu. V.* The wettability of solids by liquid metals // Progress in Surface and Membrane Sci. — 1981. — **14**. — P. 353—484.
3. *O'Brian T. E.* Effect of oxygen on the reaction between copper and sapphire / T. E. O'Brian, A. C. Chaklader // J. Amer. Ceram. Soc. — 1974. — **57**, No. 8. — P. 323—333.
4. *Durov O. A.* Wetting of some nonstoichiometric oxide ceramic materials by liquid metals / O. A. Durov, Y. V. Naidich, T. V. Sydorenko // Proc. E-MRS Fall Meeting. — 2012. — P. 184—189.
5. *Гороновский И. Т.* Краткое руководство по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — Киев : Наук. думка, 1974. — 991 с.
6. *Halden F. A.* Surface tension at elevated temperatures. II. Effect of C, N, O and S on liquid iron surface tension and interfacial energy with Al₂O₃ / F. A. Halden, W. D. Kingery // J. Phys. Chem. — 1955. — **59**, No. 6. — P. 557—559.
7. *Beruto D.* Refractory oxides, high temperature solid—gas and solid—liquid behavior / D. Beruto, A. Barcol, A. Passerone // Oxides and Oxide Films. — NY & Basel. — 1981. — **6**. — P. 1—83.
8. *Ogino K.* Effect of oxygen on a surface tension of liquid Co and Co—Fe alloys, and also on wettability of Al₂O₃ / K. Ogino, H. Taimatsu,

- F. Nakatani // J. Jap. Inst. Metals. — 1982. — **46**, No. 10. — P. 957—962.
9. *Taimatsu H.* Effect of oxygen on wettability of magnesium oxide by liquid nickel / H. Taimatsu, K. Ogino, F. Nakatani // J. Jap. Inst. Metals. — 1986. — **50**, No. 2. — P. 176—180.
 10. *Erskine K. M.* Brazing perovskite ceramics with silver/copper oxide braze alloys / K. M. Erskine, A. M. Meier, S. M. Pilgrim // J. Mater. Sci. — 2002. — **37**. — P. 1705—1709.
 11. *Shao Z. B.* Equilibrium phase diagrams in the systems PbO—Ag and CuO—Ag / [Z. B. Shao, K. R. Liu, L. Q. Liu et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1993. — **76**, No. 10. — P. 2663—2664.
 12. *Roth R. S.* Phase diagrams for ceramists / R. S. Roth, J. R. Dennis, H. F. McMurdie // Amer. Ceramic Soc. — Vol. VI. — Ohio : Westerville, 1987.
 13. *Hardy J. S.* Development of high-temperature air braze filler metals for use in two-step joining and sealing processes / J. S. Hardy, K. S. Weil // Weld. J. — 2008. — **87**. — P. 195—201.
 14. *Найдич Ю. В.* Закономерности адгезии и смачиваемости неметаллических тел жидкими металлами // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах / Под ред. В. Н. Еременко — Нальчик : Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. — С. 30—39.
 15. *Ogino K.* Effect of selenium and tellurium on the surface tension of molten iron and the wettability of alumina by molten iron / K. Ogino, K. Nogi, O. Yamase // Transactions Iron and Steel Inst. J. — 1983. — **23**. — P. 234—239.
 16. *Gupt K. M.* Study of effects of the concentration and temperature on surface tension of Fe—O—S system / [K. M. Gupta, V. L. Yavoviski, A. F. Vishkaryov et al.] // Transactions of Indian Inst. Metals. — 1976. — **29**, No. 4. — P. 286—291.
 17. *Kingery W. D.* Surface tension at elevated temperatures. IV. Surface tension of Fe—Se and Fe—Te alloys // J. Phys. Chem. — 1958. — **62**, No. 7. — P. 878—879.
 18. *Свешков Ю. В.* Поверхностная активность селена и теллура в железо-хромо-никелевых расплавах / [Ю. В. Свешков, В. П. Алферов, В. А. Калмыков и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1974. — № 5. — С. 5—7.
 19. *Найдич Ю. В.* Влияние серы и селена на смачиваемость металлическими расплавами селенида и сульфида цинка / Ю. В. Найдич, Ю. Н. Чувашов, В. П. Красовский // Порошковая металлургия. — 1986. — № 11. — С. 69—72.
 20. *Найдич Ю. В.* Поверхностное натяжение и плотность расплавов легкоплавких металлов с серой и селеном / Ю. В. Найдич, Ю. Н. Чувашов, В. П. Красовский // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1990. — № 5. — С. 155—156.
 21. *Naidich Y. V.* Effect chalcogenes on molten metals capillary properties / Y. V. Naidich, V. P. Krasovskyy // Proc. of the First Internat. conf. — Bratislava, (Slovakia), 1995. — P. 133—138.

22. *Bradhurst D. H.* The surface properties of liquid lead in contact with uranium dioxide / D. H. Bradhurst, A. S. Buchanan // *J. Phys. Chem.* — 1959. — **63**, No. 9. — P. 1486—1488.
23. *Barnard A. K.* Theoretical Basis of Inorganic Chemistry. — NY & Basel. — London—Toronto : McGraw-Hill Publishing Lim., 1965.
24. *Пат. 149020 СССР.* Метод спаивания керамических деталей / Ю. В. Найдич, В. Н. Еременко. — Оpubл. 1962.
25. *Xu Y.* Ferroelectric Materials and Their Applications. — Amsterdam : North-Holland, 1991.
26. *Sydorenko T. V.* Wettability by liquid metals, metallization, and brazing of barium titanate ceramics / T. V. Sydorenko, Y. V. Naidich // *Weld. J.* — 2014. — **93**. — P. 6—14.
27. *Казаков Н. Ф.* Диффузионная сварка металлов. — М. : Машиностроение, 1976. — 312 с.
28. *Пат. 1290636 СССР.* Припой для пайки и металлизации керамики / Ю. В. Найдич, Ю. Н. Чувашов, В. П. Красовский. — Оpubл. 15.10.1986.
29. *Пат. 1327383 СССР.* Способ пайки неметаллических материалов / [Ю. В. Найдич, Г. А. Колисниченко, Ю. Н. Чувашов и др.]. — Оpubл. 01.04.1987.

Надійшла 04.10.16

Naidich Y. V., Krasovsky V. P., Durov O. V., Sydorenko T. V.

Influence electronegative elements on wetting and the soldering of ion-covalent ceramic materials by the metal melts

On the basis of theoretical ideas and experimental results the base provisions which define the adhesion and surface properties of metal alloys with electronegative elements (O, S, Se, F, Cl, Br) have been formulated. Wetting and contact interaction of different ceramic materials have been investigated, including the compounds (BaTiO₃, SrTiO₃, ZrO₂, HfO₂, SnO₂, Al₂O₃) by Ag—Cu alloy on air at heats. Wetting by Ag—5Cu alloy is miscellaneous for different materials. The contact angle changes from 15° for AlPO₄ up to 80° for Al₂O₃. Wetting of ZnSe by In, Sn, Pb melts with additives S, Se are investigated. Soldered joints of ZnSe with metals and of oxide ceramics by metal-oxygen technology are received.

Keywords: *electronegative elements, complex Me²⁺—O²⁻, wetting, oxide materials, zinc selenide, perovskites.*