

---

## Раздел I

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СМАЧИВАНИЕ, АДГЕЗИЯ

---

УДК 546.811:549.5:541.1

Ю. В. Найдіч, В. В. Полуянська, Т. В. Сидоренко\*

#### ОСОБЛИВОСТИ АДГЕЗИЙНО-КАПЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ У ВАКУУМНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ДЛЯ СИСТЕМ SnO<sub>2</sub>—МЕТАЛІЧНИЙ РОЗПЛАВ

Проведено комплексне дослідження міжфазної взаємодії, адгезії та змочування у вакуумі металічними розплавами керамічних матеріалів на основі діоксиду олова. Встановлено особливості процесів змочування SnO<sub>2</sub>-підкладок подвійними та потрійними сплавами, що містять адгезійно-активні компоненти. Отримано концентраційні, часові та температурні залежності крайових кутів змочування для низки металевих розплавів на SnO<sub>2</sub>. Досліджено мікроструктуру зони контакту кераміка—метал.

*Ключові слова:* діоксид олова, змочування, контактна взаємодія, робота адгезії.

#### *Вступ*

Діоксид олова (мінерал каситерит) з рутіл-тетрагональною кристалічною ґраткою є особливо цікавим багатофункціональним об'єктом завдяки його специфічній атомно-електронній структурі. Він є напівпровідником з достатньо високим рівнем електропровідності n-типу (ширина забороненої зони ~3,54 eV [1]). Поєднання цих властивостей зумовлює широке практичне застосування оксиду олова у різних технічних галузях [2]. Зокрема:

композити Ag—SnO<sub>2</sub> — електроконтактні матеріали, що характеризуються високою здатністю до дугогасіння;  
є ефективні газові сенсори (плівки SnO<sub>2</sub> товщиною ~50 нм), зокрема для детектування токсичних домішок (CO) у повітрі;

---

\* Ю. В. Найдіч — академік НАН України, доктор технічних наук, професор, завідуючий відділу, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; В. В. Полуянська — науковий співробітник цієї ж установи; Т. В. Сидоренко — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи.

покриття SnO<sub>2</sub> знижує тертя та знос деяких матеріалів (коефіцієнт тертя змінюється в діапазоні 0,3—0,03);

“космічне” застосування: електропровідне покриття SnO<sub>2</sub> на поверхні космічних кораблів захищає їх поверхню від корозійної дії заряджених пилоподібних частинок у космосі.

Практично у кожному випадку необхідно з'єднати металеві струмопідводи (електроди) з поверхнею SnO<sub>2</sub>, що найкраще здійснюється методом паяння металевими розплавами — припоями, які змочують поверхню SnO<sub>2</sub>. На даний час існують лише поодинокі експериментальні дослідження [3, 4] цієї тематики, що виконані для одного чи двох металів (Ag, Sn) в значно обмежених температурно-газових умовах. Фундаментальні закономірності адгезійної взаємодії метал—SnO<sub>2</sub> не встановлені.

Отже, метою представленої роботи є отримання експериментальних даних щодо адгезії та ступеня змочування оксиду олова різними металами та сплавами в вакуумних умовах, вивчення мікроструктури зони контакту та механізму процесів на міжфазних границях кераміка—метал.

### *Методика експерименту та матеріали*

Експерименти по змочуванню кераміки на основі діоксиду олова розплавами чистих металів проводилися у вакуумному середовищі методом “лежачої краплі”, який був детально описаний в роботах [5—7]. Відомо, що фізичні властивості поверхні підкладки (наприклад, шорсткість, мікропори, адсорбційні шари, попереднє очищення тощо) можуть змінити режими змочування та розтікання рідини на поверхні.

Для експериментів по змочуванню використано зразки кераміки, що спікалися з полікристалічного порошку SnO<sub>2</sub>. Враховуючи, що спосіб отримання керамічного матеріалу часто впливає на деякі властивості матеріалу, зокрема його пористість, а це, у свою чергу, зумовлює сферу його застосування [8], для експериментів вибрано два типи кераміки: високопориста та високощільна.

Високопористу кераміку на основі діоксиду олова отримано спіканням на повітрі за температури 1623 К та витримки 2 год попередньо відпресованого за 40 МПа порошку SnO<sub>2</sub> (чда). Така кераміка (пористість ~40%) має велику кількість структурних дефектів й може використовуватися, зокрема, в газових сенсорах або як каталізатор.

Високощільну кераміку на основі діоксиду олова, як показали чисельні дослідження [9], можна отримати, додаючи малу кількість домішок іншої речовини, частіше за все іншого оксиду. Отже, нами для експериментів по змочуванню використано кераміку, яку одержано спіканням на повітрі за температури 1623 К та витримки 2 год попередньо відпресованої за 40 МПа суміші порошків SnO<sub>2</sub> (чда) та 1% (мас.) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чда). Отримані зразки кераміки мали пористість близько 5%, їх можна використовувати, наприклад, для створення приладів як основу для високотемпературних електродів. Крім того, одержано керамічні зразки середньої щільності спіканням на повітрі за температури 1173 К та витримки 3 год попередньо відпресованої за 40 МПа суміші порошків SnO<sub>2</sub> (чда) з 0,5% (мас.) CuO (чда).

Керамічні зразки діаметром 20 мм і товщиною 3 мм були заздалегідь відшліфовані та відполіровані (шорсткість поверхні складала 0,08 мкм).

Досліджувані чисті метали мали чистоту не гірше 99,99% основної речовини. Сплави отримували завдяки нагріву вихідних металів на поверхні твердої фази в контактні один з одним (Cu—Ni, Cu—Si, Cu—Ge, Ag—Ge, Ag—Si) та переплавленням в графітових тиглях (Ag—Cu, Ag—Sn, Cu—Sn).

### Результати експериментів та їх обговорення

**Змочування та контактна взаємодія SnO<sub>2</sub>-кераміки з чистими металами** (Au, Ag, Cu, Sn, Pb, In, Ga, Al) вивчалися в вакуумі в діапазоні температур плавлення цих металів. Отримані значення крайових кутів змочування металів на поверхні діоксиду олова у порівнянні з відомими літературними даними, наведеними в роботі [10], представлені на рис. 1 та 2, а також в табл. 1.

Робота адгезії для деяких металів розрахована за рівнянням [5]

$$W_a = \sigma_{\text{рг}} (1 + \cos \theta), \quad (1)$$

де  $\sigma_{\text{рг}}$  — міжфазна енергія на границях поділу рідина—газ;  $\theta$  — крайовий кут змочування.

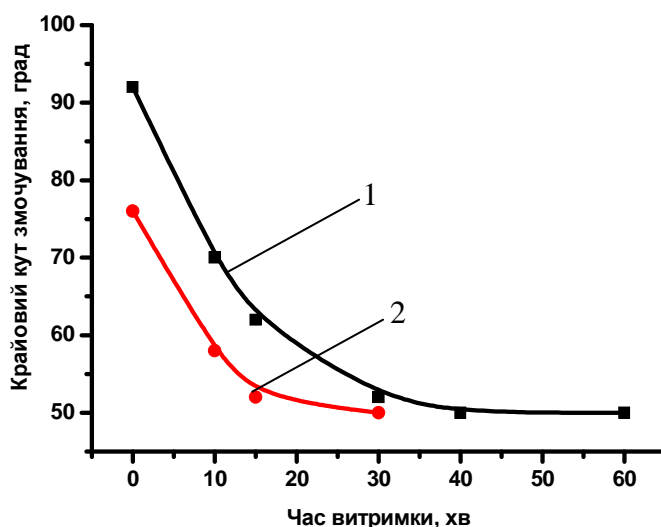


Рис. 1. Залежності крайових кутів змочування міддю керамічних підкладок SnO<sub>2</sub> (1) та SnO<sub>2</sub>—1% (мас.) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) від часу витримки (вакуум,  $T = 1373$  K)

Fig. 1. Time dependences of contact angle for ceramic substrate by copper melt SnO<sub>2</sub> (1) and SnO<sub>2</sub>—1% (mass.) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) (vacuum,  $T = 1373$  K)

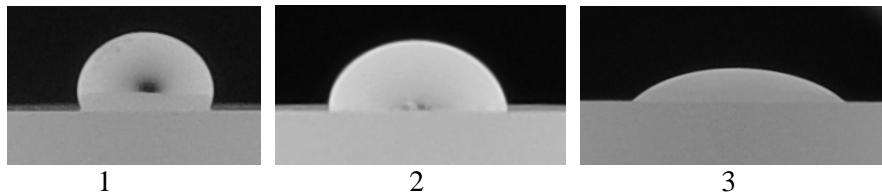


Рис. 2. Рідкі краплі металів на поверхні діоксиду олова: 1 — срібло (1273 K); 2 — мідь (1373 K); 3 — олово (1073 K)

Fig. 2. Liquid metal drops on SnO<sub>2</sub> surface: 1 — silver (1273 K); 2 — copper (1373 K); 3 — tin (1073 K)

Значення поверхневого натягу взяті з роботи [11] з урахуванням умов проведення експериментів. Зокрема, температурна залежність поверхневого натягу багатьох рідких металів включала різницю температур експерименту та в точці плавлення даного металу:

$$\sigma = \sigma_{пл} - (d\sigma/dt)(t - t_{пл}), \quad (2)$$

де  $\sigma$  — поверхневий натяг металу.

Т а б л и ц я 1. Змочування діоксиду олова деякими чистими металами у вакуумі

Table 1. Wetting of tin dioxide by pure metal melts in vacuum

Метал	Температура, К	Крайовий кут $\theta$ , град		Робота адгезії $W_{av}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Delta G^0$ оксиду на 0,5 моль O <sub>2</sub> , кДж/моль
		експериментальні дані	літературні дані (гелій)		
Au	1273	125	—	479	117,7
Ag	1273	124	—	557	133,6
Cu	1373	52	133 [10]	2068	-35,8
	1383	52	127 [10]		
Sn	873	138	—	560	-163
	513–803	140	134 [10]		
	973	138	—		
	1073	92	108 [10]		
	1173	68	70 [10]		
	1273	66	—		
	1323	56	—		
In	1073	120	—	1038	-180
	1173	80	—		
	1273	30	—		
Ga	1073	110	—	1363	-243
	1173	25	—		
Pb	1073	130	—	159	-11
Ni	1773	18	—	3375	-42,2
	1373	144	—		
Al	1423	140	—	201	-212

Як свідчать дані експериментальних досліджень у вакуумі, більшість чистих металів не змочують поверхню діоксиду олова ( $\theta > 90$  град).

Помітно кореляцію між спорідненістю металу до кисню та змочуванням. Мідь та олово, на відміну від більшості металів, за високих температур змочують поверхню SnO<sub>2</sub>-кераміки, незважаючи на значення енергії Гіббса  $\Delta G$ . Показано, що на значення крайових кутів змочування суттєвий вплив здійснює температура експерименту та час витримки.

Для міді спостерігається досить специфічна поведінка: в вакуумі за температури 1373 К рідкий метал розтікається по поверхні SnO<sub>2</sub>, утворюючи крайовий кут 52 град. Щоб більш детально дослідити цей процес, вивчено кінетику розтікання Cu по поверхні діоксиду олова (рис. 3).

Так, вихідні крайові кути змочування міддю SnO<sub>2</sub>-кераміки за температури 1373 К становлять 95 град. Після витримки зразків за даних умов близько 10 хв крайовий кут зменшується до 70 град. Остаточне значення крайового кута (52 град) встановлюється вже після витримки 30 хв.

Як зазначено в роботі [12], в процесі високотемпературного нагрівання у вакуумі можливе випаровування SnO<sub>2</sub> у вигляді SnO. Отже, ефективно відбувається видалення кисню не лише з поверхні, а й з кристалічної ґратки. Кисень з підкладки розчиняється в розплавленій міді й діє як адгезійно-активна добавка, знижуючи її поверхневий натяг (з 1370 мДж/м<sup>2</sup> для чистої міді до 530 — для розплаву Cu, який містить 0,88% (мас.) кисню), що може зумовлювати значне зменшення крайового кута змочування.

Досліджено температурну та часову залежності змочування SnO<sub>2</sub>-кераміки розплавом чистого олова. На рис. 4 представлено результати експериментів. Показано, що в інтервалі температур 513—1073 К олово не змочує поверхню кераміки ( $\theta > 90$  град), це узгоджується з даними роботи [10]. Залежність крайового кута змочування в системі SnO<sub>2</sub>—Sn від температури є нелінійною, що може свідчити про хімічну взаємодію розплав—підкладка. Розрахунок зміни енергії Гіббса для реакції

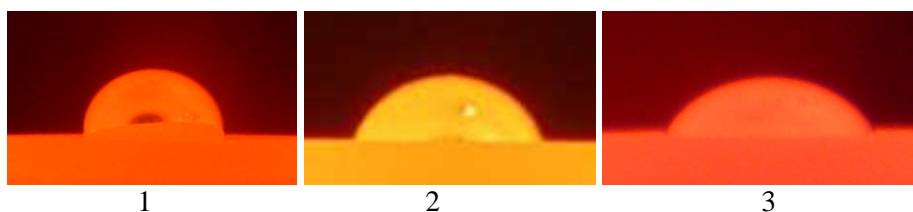


Рис. 3. Рідкі краплі розплавленої міді на поверхні SnO<sub>2</sub>-кераміки за різних витримок (хв): 1 — 0; 2 — 10; 3 — 30

Fig. 3. Liquid copper drops on SnO<sub>2</sub>-ceramics at different holding time (min): 1 — 0; 2 — 10; 3 — 30

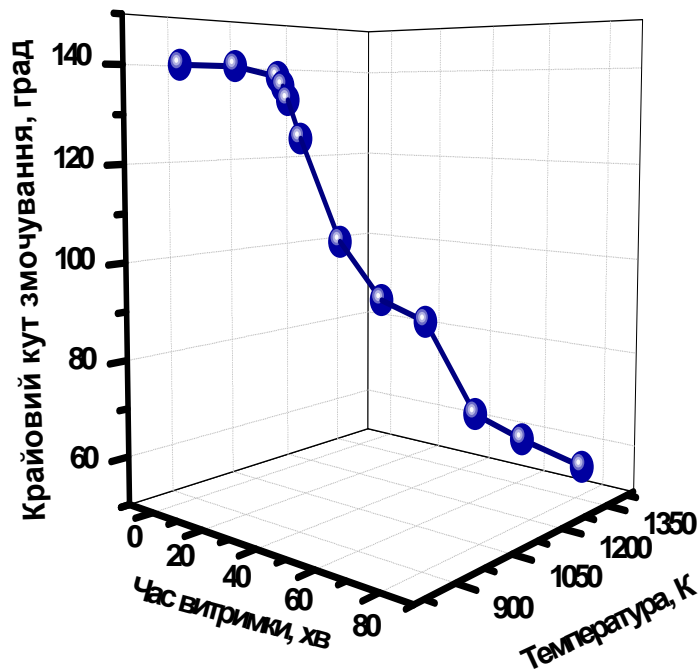
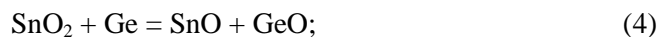


Рис. 4. Залежності крайового кута змочування від температури та часу витримки для системи SnO<sub>2</sub>—Sn

Fig. 4. Temperature and time dependences of contact angle for ceramic substrate on base of SnO<sub>2</sub> by tin melt

показав, що ймовірність перебігу такого процесу суттєво залежить від температури експерименту (табл. 2). При співставленні цих даних з результатами по змочуванню SnO<sub>2</sub> рідким оловом (рис. 4) встановлено певну кореляцію: при позитивних значеннях  $\Delta G^0$  реалізується погане змочування, при негативних (тобто при протіканні реакції (3)) — спостерігається поліпшення змочування в системі.

Враховуючи значення  $\Delta G$  реакцій, що можуть протікати на адгезійних границях при контакті SnO<sub>2</sub> з деякими іншими металами, наприклад германієм і кремнієм,



подібні метали можуть бути використані як адгезійно-активні добавки до сплавів, які є основою припоїв (для реакції (4) при температурі 1373 К  $\Delta G^0 = -376$  кДж/моль) [13].

**Т а б л и ц я 2. Зміна енергії Гіббса  $\Delta G$  реакції утворення SnO в залежності від температури експерименту [10]**

**Table 2. Temperature dependence of  $\Delta G$  of reaction of SnO formation [10]**

<i>T</i> , К	$\Delta G$ , кДж/моль
773	2,4
873	1,9
973	1,3
1073	0,6
1173	-0,08
1273	-0,86
1373	-1,71
1473	-2,26
1573	-3,64

***Змочування у вакуумі діоксиду олова розплавами подвійних і потрійних систем на основі срібла та міді***

Відповідно до результатів досліджень, що наведені в табл. 1, метали (Cu, Ag, Au), які часто використовуються як металічні електроди або як основа для них, досить погано змочують кераміку на основі діоксиду олова через невелику спорідненість до кисню у порівнянні з металом оксиду. З урахуванням цих даних нами проведено серію експериментів по змочуванню у вакуумі поверхні SnO<sub>2</sub>-кераміки розплавами подвійних систем на основі срібла та міді. Результати експериментів по змочуванню керамічних зразків розплавами срібла (Ag—Cu, Ag—Ge, Ag—Si, Ag—Sn) представлені в табл. 3.

З точки зору практичного застосування однією з найцікавіших являється система Ag—Cu, яка є основою для багатьох паст і припоєв для металізації та паяння керамічних матеріалів електротехнічного призначення. Концентраційні залежності змочування діоксиду олова розплавами срібла, до складу яких входила різна кількість активного компонента (міді), досліджували у вакуумі 10<sup>-3</sup> Па за температури 1373 К. Експериментальні дані наведені в табл. 3 та на рис. 5. Як слідує з даних експериментів по змочуванню, додавання міді до розплаву срібла суттєво знижує крайові кути змочування SnO<sub>2</sub>-кераміки (від 124 град для чистого срібла до 73 град для розплаву Ag—60Cu). Отже, мідь можна використовувати як адгезійно-активну добавку.

Як зазначалося раніше, певний інтерес представляло дослідження систем, які містять германій та кремній (рис. 5, б—г). На рис. 5, б показано, що додавання германію до розплаву срібла суттєво впливає на змочування SnO<sub>2</sub>-кераміки. Навіть його невелика кількість (3% (ат.))

Т а б л и ц я 3. Результати експериментів по змочуванню у вакуумі SnO<sub>2</sub>-кераміки розплавами подвійних систем на основі срібла

Table 3. Data of wetting experiments in vacuum of SnO<sub>2</sub>-ceramics by binary melts on Ag base

Розплав	Концентрація добавки в розплаві Ag, % (ат.)	Температура, К	Крайовий кут змочування, град	Робота адгезії, W <sub>a</sub> , мДж/м <sup>2</sup>		
Ag—Cu	0	1373	124	558		
	20		114	557		
	40		80	1129		
	60		73	1383		
	80		70	1590		
	100		52	2068		
Ag—Ge	0,5	1373	96	Інтенсивна хімічна взаємодія		
	1		90			
	2		88			
	3		62			
	Ag—Si		5		1373	110
			11			97
30		45				
Ag—Sn	10	1373	89	812		
	20		82	786		
	50		70	765		
	80		50	837		

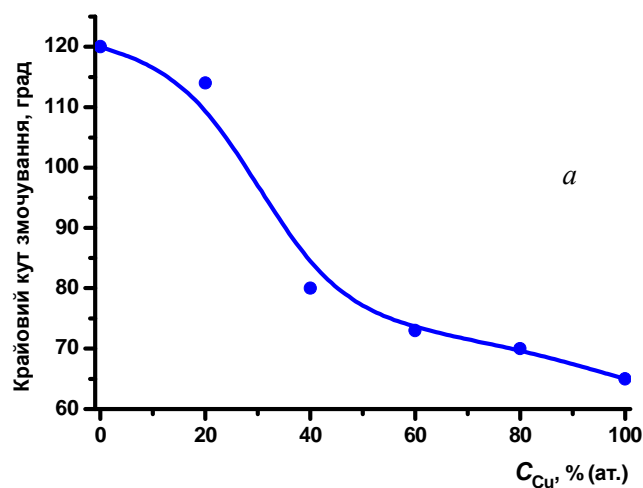


Рис. 5, а  
Fig. 5, a



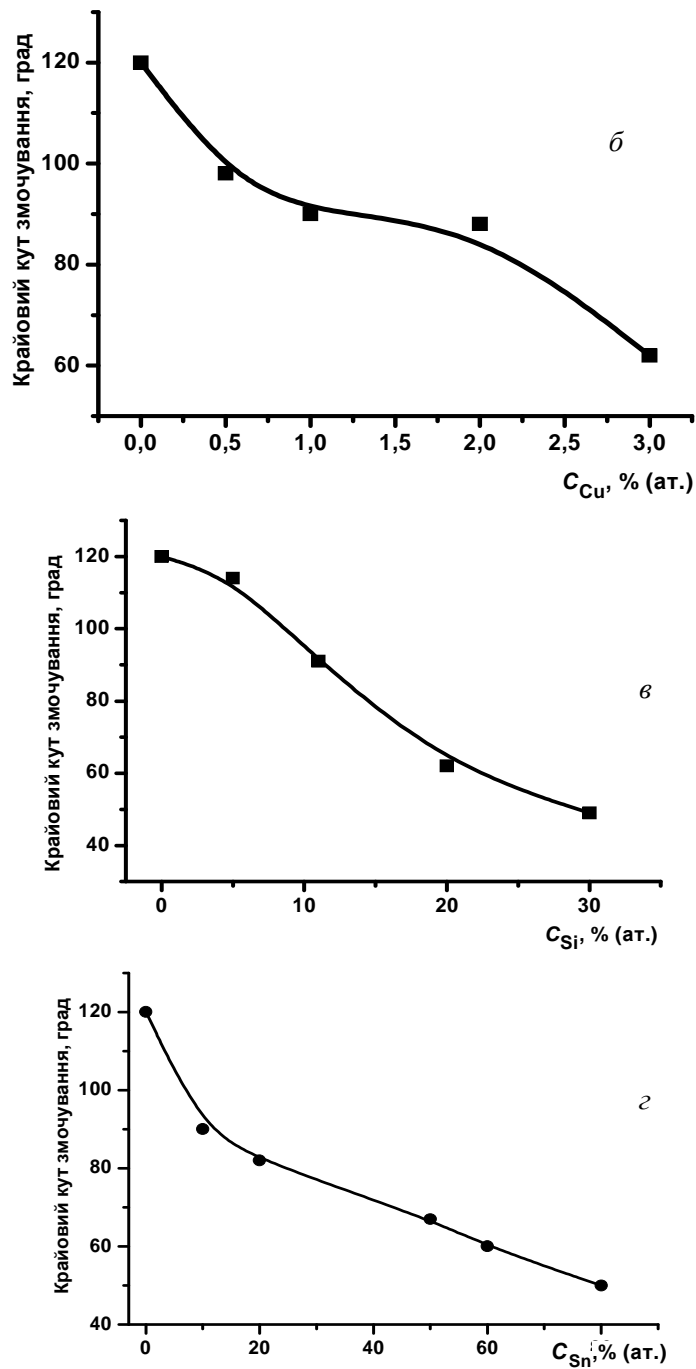


Рис. 5. Залежності крайового кута змочування  $\text{SnO}_2$ -кераміки від вмісту міді (а), германію (б), кремнію (в) та олова (г) в розплаві срібла (вакуум,  $T = 1373 \text{ K}$ )

Fig. 5. Dependences of wetting contact angle for  $\text{SnO}_2$ -ceramics by Ag—Cu melts on concentration of copper (a), of germanium (б), of silicon (в) and tin (г) (vacuum,  $T = 1373 \text{ K}$ )

знижує крайовий кут для чистого Ag зі 120 до 62 град, а при 5% (ат.) Ge спостерігається інтенсивна хімічна взаємодія розплаву з підкладкою. Тобто подібна система може застосовуватися для паяння лише при малих концентраціях германію.

Як і очікувалося, за температури 1373 К у вакуумі добавка кремнію знижує крайові кути змочування в системі (Ag—Si)—SnO<sub>2</sub>. З вмістом кремнію 30% (ат.) крайовий кут змочування становить 45 град. З підвищенням температури до 1423 К в системі відбувається інтенсивна хімічна взаємодія з підкладкою діоксиду олова, що супроводжується утворенням газоподібних сполук SnO та SiO за реакцією (5).

Додавання олова в розплав срібла (рис. 5, з) сприяє покращенню змочування SnO<sub>2</sub>-кераміки: вже 10% (ат.) олова спричиняють зміну змочуючої поведінки в системі ( $\theta < 90$  град). Отже, олово також є адгезійно-активною добавкою і подібні сплави можуть бути використані як основа припійних композицій для паяння SnO<sub>2</sub>-кераміки.

Також нами досліджено капілярні та адгезійні характеристики низки подвійних сплавів на основі міді (Cu—Ni, Cu—Si, Cu—Ge, Cu—Sn), які знаходилися в контакті з діоксидом олова у вакуумі (табл. 4, рис. 6). Результати досліджень показали, що додавання до розплаву міді адгезійно-активних речовин (Si, Sn) сприяє зниженню крайових кутів змочування (до 45 град для Cu—30Si, до 70 град для Cu—70Sn). Найбільш перспективною для практичного використання виявилася система Cu—Ni (рис. 6). Додавання 5% (ат.) нікелю в розплав міді знижує крайові кути змочування в системі до 40 град, а для розплаву Cu—15Ni крайовий кут становить 22 град, що є достатньою умовою для отримання паяних з'єднань та металізаційних покриттів на поверхні SnO<sub>2</sub>-кераміки.

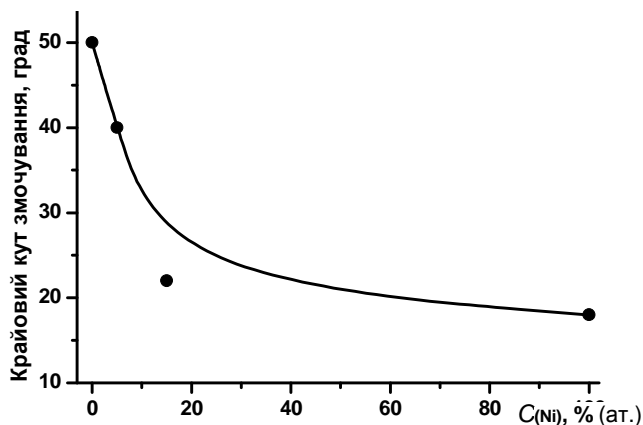


Рис. 6. Залежність крайового кута змочування SnO<sub>2</sub>-кераміки від вмісту нікелю в розплаві міді (вакуум,  $T = 1373$  К)

Fig. 6. Dependence of wetting contact angle for SnO<sub>2</sub>-ceramics by Cu—Ni melts on concentration of nicol (vacuum,  $T = 1373$  K)

Т а б л и ц я 4. Результати експериментів по змочуванню у вакуумі  $\text{SnO}_2$ -кераміки розплавами подвійних систем на основі міді

Table 4. Data of wetting experiments in vacuum of  $\text{SnO}_2$ -ceramics by binary melts on Cu base

Розплав	Концентрація добавки в розплаві Cu, % (ат.)	Температура, К	Крайовий кут змочування, град	Робота адгезії $W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>
Cu—Ni	0	1373	52	2068
	5	1423	40	2296
	15		22	2544
	100	1773	18	3375
Cu—Si	10		60	1868
	20	1423	60	1727
	30		45	1674
Cu—Ge	0,5		32	
	1	1373	30	
	2,5		40	
	5		60	
Cu—Sn	5		70	1610
	10		80	1151
	20	1373	78	990
	40		70	913
	100		56	560

Отже, дослідження процесів змочування у вакуумі керамічних матеріалів на основі  $\text{SnO}_2$  розплавами подвійних сплавів (Ag—Cu, Ag—Ge, Ag—Si, Ag—Sn, а також Cu—Ni, Cu—Si, Cu—Ge, Cu—Sn) показало, що при додаванні активних компонентів в металічний розплав відбувається зменшення крайових кутів змочування. Але цього в більшості випадків недостатньо для отримання міцних металізаційних покриттів і паяних з'єднань  $\text{SnO}_2$ -кераміки з металами та керамікою.

Теоретично, рідкий металічний припій заповнює паяльний зазор, якщо крайовий кут змочування  $\theta$  буде  $<90$  град. Однак для практики ця умова повинна бути сформульована більш точно: оптимальне значення крайового кута повинне знаходитися в інтервалі 15—20 град. Але кераміка, як правило, не змочується стандартними припійними сплавами [6, 7, 14—16] і для збільшення змочувальної активності припою до нього традиційно вводять певні металеві добавки титану, цирконію, ніобію та інші, що мають високу хімічну спорідненість до атомів твердої фази.

Враховуючи ці дані, до металевих розплавів, досліджених раніше, додавали як активну добавку титан, який повинен був сприяти посиленню металокисневої взаємодії на міжфазній границі  $\text{SnO}_2$ -кераміка—металічний розплав (табл. 5). Як слідує з отриманих даних, на відміну від досліджених раніше  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [17] та  $\text{BaTiO}_3$  [7], для діоксиду олова титан

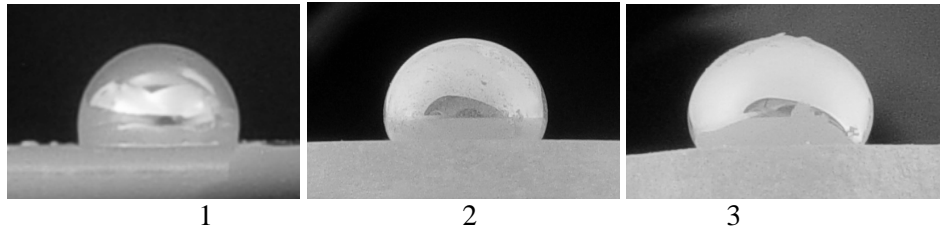


Рис. 7. Рідкі краплі титановміщуючих розплавів на поверхні SnO<sub>2</sub>-кераміки за температури 1273 K: 1 — Ag—10Ti; 2 — (Cu—8,6Sn)—10Ti; 3 — Sn—3Ti

Fig. 7. Liquid drops of titanium containing melts on SnO<sub>2</sub>-ceramics at 1273 K: 1 — Ag—10Ti; 2 — (Cu—8,6Sn)—10Ti; 3 — Sn—3Ti

Т а б л и ц я 5. Результати експериментів по змочуванню у вакуумі SnO<sub>2</sub>-кераміки розплавами деяких титановміщуючих розплавів ( $T = 1273$  K)

Table 5. Data of wetting experiments in vacuum of SnO<sub>2</sub>-ceramics by some Ti-contained melts ( $T = 1273$  K)

Металічний розплав	Кераміка	Крайовий кут змочування, град
Ag—10Ti	SnO <sub>2</sub>	108
	SnO <sub>2</sub> —1% (мас.) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103
	BaTiO <sub>3</sub>	67
Sn—3Ti	SnO <sub>2</sub>	135
	SnO <sub>2</sub> —1% (мас.) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	129
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44 [16]
(Ag—39Cu)—4Ti	SnO <sub>2</sub>	117
	SnO <sub>2</sub> —1% (мас.) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110
	BaTiO <sub>3</sub>	88 [17]
(Cu—8,6Sn)—10Ti	SnO <sub>2</sub>	121
	SnO <sub>2</sub> —1% (мас.) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116
	BaTiO <sub>3</sub>	38 [17]

слабко впливає на змочуючу поведінку в системі, крайові кути змочування в усіх досліджених нами системах складають >90 град (рис. 7).

На міжфазній границі спостерігається досить невеликий перехідний шар (рис. 8). Рентгенофазовий аналіз зони контакту кераміка—Sn—3Ti виявив утворення на міжфазній границі нової сполуки Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, яка є результатом взаємодії титану, а не оксидів титану, з оловом в розплаві, що може свідчити про взаємодію титану з киснем підкладки.

Отже, результати експериментів показали, що додавання адгезійно-активних добавок до складу розплавів сприяє зменшенню крайових кутів змочування, але цього недостатньо для використання їх як припоїв для з'єднання SnO<sub>2</sub>-кераміки. Крім того, титан “не працює” на поверхні

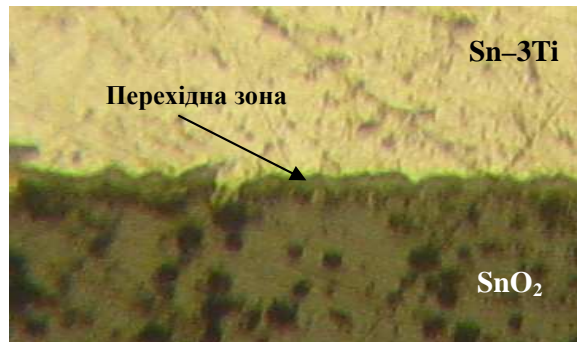


Рис. 8. Мікроструктура зони контакту  $\text{SnO}_2$ -кераміки з розплавом  $\text{Sn}-3\text{Ti}$  (x250)

Fig. 8. Microstructure of contact zone of  $\text{SnO}_2$ -ceramics with  $\text{Sn}-3\text{Ti}$  melts (x250)

діоксиду олова. Вирішити цю проблему можна, використовувати альтернативні методи легування припійних сплавів, зокрема, неметалічними електронегативними елементами VI—VII груп періодичної системи (O, S, Se, F, Cl, Br) з високою спорідненістю до електрона, які, розчиняючись в металі, зменшують поверхневу і міжфазну енергії в системі [18].

#### **Висновки**

Враховуючи важливість і широкий спектр використання керамічних матеріалів на основі діоксиду олова, проведено комплексне дослідження міжфазної взаємодії, адгезії та змочування розплавленими металами та сплавами, а також аналіз отриманих даних на основі термодинамічних розрахунків та вивчення мікроструктури зони контакту кераміка—метал.

Експериментальні дані по змочуванню у вакуумі чистими металами (Au, Ag, Cu, Sn, Pb, In, Ga, Ge, Al) показали, що більшість чистих металів не змочує  $\text{SnO}_2$ -кераміку. При контакті у вакуумі за високих температур деяких металів (олова, германію, індію) з поверхнею діоксиду олова відбувається досить інтенсивна хімічна взаємодія. Досліджено кінетику змочування та міжфазної взаємодії олова та міді при контакті з  $\text{SnO}_2$ -керамікою.

Проведено серію експериментів по змочуванню у вакуумі  $\text{SnO}_2$ -кераміки розплавами подвійних на основі срібла (Ag—Cu, Ag—Ge, Ag—Si, Ag—Sn) та міді (Cu—Ni, Cu—Si, Cu—Ge, Cu—Sn), а також деяких потрійних титановміщуючих сплавів (Ag—10Ti, Sn—3Ti, (Ag—39Cu)—4Ti, (Cu—8,6Sn)—10Ti). Показано, що введення адгезійно-активних добавок до складу розплавів сприяє зменшенню крайових кутів змочування, але цього недостатньо для використання їх як припоїв для з'єднання  $\text{SnO}_2$ -кераміки. Додавання до металічного розплаву адгезійної домішки титану, який має високу спорідненість до кисню твердої фази, не сприяло покращенню змочування в системі.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено комплексное исследование межфазного взаимодействия, адгезии и смачивания в вакууме металлическими расплавами керамических материалов на основе диоксида олова. Установлены особенности процессов смачивания подложек SnO<sub>2</sub> двойными и тройными сплавами, которые содержат адгезионно-активные компоненты. Получены концентрационные, временные и температурные зависимости краевых углов смачивания для ряда металлических расплавов на SnO<sub>2</sub>. Исследована микроструктура зоны контакта керамика—металл.

**Ключевые слова:** диоксид олова, смачивание, контактное взаимодействие, работа адгезии.

1. *Химическая энциклопедия.* В 5-ти т. — М. : Научное изд-во “Большая российская энциклопедия”, 1992. — Т. 3. — 846 с.
2. *Сидоренко Т. В.* Діоксид олова: будова, властивості, застосування та перспективи подальшого дослідження його капілярних властивостей / Т. В. Сидоренко, В. В. Полуянська // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2015. — Вып. 48. — С. 15—48.
3. *Денисова Л. Т.* О катастрофическом окислении расплавов Ag—Sn / [Л. Т. Денисова, В. С. Биронт, В. М. Денисов и др.] // J. Siberian Federal University : Engineering and Technologies. — 2009. — No. 3. — P. 283—293.
4. *Ommer M.* Wetting phenomena in Ag-based contact materials / [M. Ommer, U. E. Klotz, I. Fallheier et al.] // VI Inte. conf. High Temperature Capillarity, Athens, 2009. — P. 158.
5. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — Киев : Наук. думка, 1972. — 196 с.
6. *Naidich Yu. V.* Progress in Surface Membrane Science. — New York : Academic Press, Inc., 1981. — P. 353—484.
7. *Найдич Ю. В.* Адгезия и контактное взаимодействие металлических расплавов с титанатом бария и другими перовскитными материалами / Ю. В. Найдич, Т. В. Сидоренко. — К. : Наук. думка, 2013. — 156 с.
8. *Найдич Ю. В.* Смачивание диоксида олова расплавами серебро—медь в воздушной среде / Ю. В. Найдич, Т. В. Сидоренко, Б. К. Лупин // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2015. — Вып. 48. — С. 11—14.
9. *Гедакян Д. А.* Физика спекания легированной окиси олова / [Д. А. Гедакян, Л. Т. Григорян, К. А. Костанян, Л. А. Мкртчян] // Стекло и керамика. — 1976. — № 12. — С. 24—26.
10. *Денисов В. М.* Смачивание керамик на основе SnO<sub>2</sub> некоторыми металлами / [В. М. Денисов, Л. Т. Антонова, В. П. Ченцов и др.] // Расплавы. — 2008. — № 1. — С. 3—7.
11. *Ниженко В. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В. И. Ниженко, Л. И. Флока. — М. : Металлургия, 1981. — 208 с.
12. *Ивановская М. И.* Изучение природы парамагнетизма в SnO<sub>2</sub> / М. И. Ивановская, Е. А. Оводок // Свиридовские чтения: сб. ст. — Минск : БГУ, 2014. — С. 65—88.
13. Электронный ресурс:  
<http://www.crct.polymtl.ca/fact./documentation/SGnucl/O-Sn>

14. *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.
15. *O'Brian T. E.* Effect of oxygen on the reaction between copper and sapphire // J. Amer. Ceram. Soc. — 1974. — **57**, No. 8. — P. 323—333.
16. *Durov O. V.* Wetting of some nonstoichiometric oxide ceramic materials by liquid metals / O. V. Durov, T. V. Sydorenko, Yu. V. Naidich // Proc. of E-MRS Fall Meeting, 2011. — P. 184—189.
17. *Журавлев В. С.* Причины образования различных титан-кислородных фаз при смачивании оксида алюминия металлическими титансодержащими растворами / В. С. Журавлев, М. А. Турчанин // Порошковая металлургия. — 1997. — № 3/4. — С. 27—33.
18. *Naidich Yu. V.* Wettability and brazing of ionic—ionocovalent ceramic materials by metal alloys containing electronegative elements / [Yu. V. Naidich, V. P. Krasovsky, O. V. Durov, T. V. Sydorenko] // Proc. of 6th Int. Brazing and Soldering conf. — Long Beach, CA, USA, 2015. — P. 40—48.

Надійшла 11.09.17

**Naidich Yu. V., Poluyanska V. V., Sydorenko T. V.**

**Features of adhesive-capillary processes in SnO<sub>2</sub>-metal systems in vacuum environment**

A detailed study of the interfacial interaction, adhesion and wetting of ceramic materials based on tin dioxide which metal melts in vacuum was performed. Specific features of wetting processes SnO<sub>2</sub>-substrates by double and triple alloys containing adhesion-active components were established. Concentration, temporal and temperature dependences of contact angles for a number of metallic melts on SnO<sub>2</sub> were obtained. The microstructure of the ceramic-metal contact zone was investigated.

**Keywords:** tin dioxide, wetting, contact interaction, work of adhesion.