

В. П. Красовський, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Н. О. Красовська*

ЗМОЧУВАННЯ КВАРЦОВОГО СКЛА ЛЕГКОПЛАВКИМИ ПРИПІЙНИМИ РОЗПЛАВАМИ

Методом лежачої краплі із застосуванням капілярного очищення металевого розплаву під час досліду вивчено змочування кварцового скла в вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па і інтервалі температур 400–600 °С. Як рідку фазу використовували чисті метали — індій, олово, свинець та їх сплави ПОС (Pb—30% (мас.) Sn), ПСр-3 (Pb—3% (мас.) Ag), Pb—25% (мас.) In. Металеві розплави не змочують поверхню кварцового скла — крайові кути змочування більші за 90°. Для покращення змочування в розплави додавали до 5% (мас.) титану. Кути змочування склалися за температури 550 °С і витримки 20 хв, відповідно, для In — 11°, Pb — 7°, Sn — 37° (через 60 хв витримки), Pb—Ag — 9°, Pb—Sn — 28°, Pb—In — 12°. Проведені дослідження дозволили вибрати склади припоїв та отримати режими паяння кварцового скла з алюмінієм.

***Ключові слова:** змочування, кварцове скло, низькотемпературні металеві розплави, паяння, алюмінієві сплави.*

Вступ

В наш час розроблено великий клас неорганічних неметалевих матеріалів — це оксидна кераміка, монокристали, сапфір, ситали, скло, у тому числі кварцове. Вони використовуються в приладо-, машино-, авіа- та ракетобудуванні, оптиці, електроніці, лазерній, криогенній, СВЧ-техніці і інших галузях народного господарства. Ці матеріали є інертними до ряду агресивних середовищ, а також до більшості металічних розплавів, вони крихкі, мають відносно невелику міцність на згин або розрив, значно менший, ніж у металів, температурний коефіцієнт лінійного розширення (КТЛР). Ці властивості впливають на особливості технологічних процесів виготовлення виробів з таких матеріалів.

Одним з найбільш застосовуваних оптично прозорих матеріалів є кварцове скло, яке має широкий спектр використання від криогенної техніки (оптичний криогенний ілюмінатор [1]), СВЧ-систем (крупногабаритні металокварцові діафрагми для герметичних вікон [2]), металокварцові вузли, які стійкі до кородування в морській воді [3], до космічної техніки (температури експлуатації досягають до 1000 °С). Можливість використання кварцового скла в різних технічних пристроях залежить від розробки способів отримання нероз'ємних з'єднань з іншими матеріалами, в першу чергу з металевими сплавами.

До головних способів з'єднання кварцового скла, що дозволяють отримувати герметичні, вакуумно-щільні з'єднання, які можуть витримувати експлуатаційні навантаження, відноситься безпосереднє

* В. П. Красовський — доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; І. І. Габ — кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; Т. В. Стецюк — науковий співробітник цієї ж установи; Н. О. Красовська — науковий співробітник цієї ж установи.

паяння за допомогою адгезійно-активних припоїв або паяння металевими припоями після металізації поверхні неметалу. Паяння за допомогою адгезійно-активних припоїв, які безпосередньо змочують неметалеві матеріали (оксидні та інші), відбувається завдяки додаванню в припій домішок, що активно взаємодіють з поверхнею неметалу. Як такі домішки можливо використовувати титан, цирконій, ніобій, ванадій, хром та інші. Розробки технологічних процесів та низькотемпературних припоїв для паяння наведені в ряді праць [1—8]. Для з'єднання металу і кераміки у вузлах різних приладів широко застосовують металеві покриття, що нанесені на кераміку. Такі покриття служать мостом між керамічною і металевією частинами вузла або деталі. Одним із способів одержання покриття є процес металізації — нанесення адгезійно-міцного металевіого шару з паст адгезійно-активних металів [1, 5, 9—11]. Металеві покриття на поверхні кераміки можуть слугувати електродами конденсаторів або проміжним шаром для з'єднання кераміки з металом за допомогою паяння [12]. Надалі металізовану кераміку можливо паяти з металом [13] або з неметалічним матеріалом.

Взагалі паяння — це утворення нероз'ємного з'єднання твердих тіл розплавленим припоєм з наступною його кристалізацією. Паяння як процес одержання нероз'ємного з'єднання матеріалів у твердому стані розплавленим припоєм з його наступною кристалізацією [14] давно й успішно застосовується в сучасній техніці [15, 16]. Пайка матеріалів включає широкий комплекс фізико-хімічних явищ, що протікають у твердих, рідких і газоподібних фазах — дисоціація і відновлення, випар, змочування і капілярне розтікання, дифузія і розчинення, адсорбційне зниження міцності й інші процеси [17]. Характер взаємодії матеріалів в процесі утворення спаїв визначається електронною будовою їхніх атомів, валентністю, співвідношенням атомних радіусів, потенціалом іонізації атомів [17]. Паяння, в залежності від властивостей матеріалів і температури процесу, виконують на повітрі, у контрольованих середовищах (інертних, відновлювальних) або у вакуумі. Для паяння в повітряному середовищі з метою поліпшення якості шва й умов процесу використовують флюси [15]. В залежності від температури плавлення і міцності припою розрізняють м'яке ($t_{пл} \leq 400$ °C) і тверде ($t_{пл} \geq 500$ —1500 °C) паяння і, відповідно, легкоплавкі (м'які) і тугоплавкі (тверді) припої [18]. До легкоплавких припоїв відносяться метали та сплави на основі індію, олова, свинцю. Ці метали характеризуються слабким розчиненням в них титану та лініями ліквідуса, що різко підвищуються на діаграмах стану. Ці припої, незважаючи на вміст титану, зберігають свою пластичність на рівні чистих металів. Це дозволяє отримувати паянні з'єднання матеріалів, що значно різняться по КТЛР.

Головною властивістю припою є змочування поверхонь матеріалів, що з'єднуються, яке характеризується крайовим кутом змочування θ . Кут змочування вказує на можливість паяння та ступінь заповнення паяльного зазору, а також слугує показником міцності адгезійного зв'язку припою з матеріалом, що паяється. При поганому змочуванні ($\theta > 90^\circ$) капілярні сили виштовхують припій з паяльного зазору, утворюючи при цьому між деталями, що з'єднуються, неміцний шов, який є несучільним [18].

Метою даного дослідження є вивчення змочування кварцового скла низькотемпературними металевими розплавами і розробка припоїв та технологічних процесів отримання вакуумно-щільних паяних з'єднань кварцового скла з металами (алюмінієвими сплавами), які будуть працювати в інтервалі температур -50 — $+200$ °С.

Методи дослідження змочування та матеріали

Дослідження виконано методом лежачої краплі з застосуванням способу капілярного очищення розплаву в процесі експерименту [19] у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па в температурному інтервалі 400 — 600 °С. Витискання краплі розплаву через графітовий капіляр з отвором діаметром $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ м дозволяло проводити роздільне нагрівання краплі і підкладки, здійснювати капілярне і термовакuumне очищення розплаву, виконувати термовакuumне очищення підкладки (рис. 1).

Методика дослідження полягала в наступному. Систему (підкладка і графітова крапельниця зі сплавом) нагрівали зі швидкістю 25 °С/хв до 650 °С, витримували 10 хв і охолоджували до температури експерименту (витримка за температури експерименту 10 хв — час достатній, щоб система досягла ізостатичного стану). Потім розплав витискали через капіляр на підкладку, виміряли крайовий кут змочування в необхідному часовому інтервалі. Після цього систему нагрівали до наступної температури і витискали нову порцію розплаву таким чином, щоб периметр краплі змінювався. Після досліджень систему охолоджували

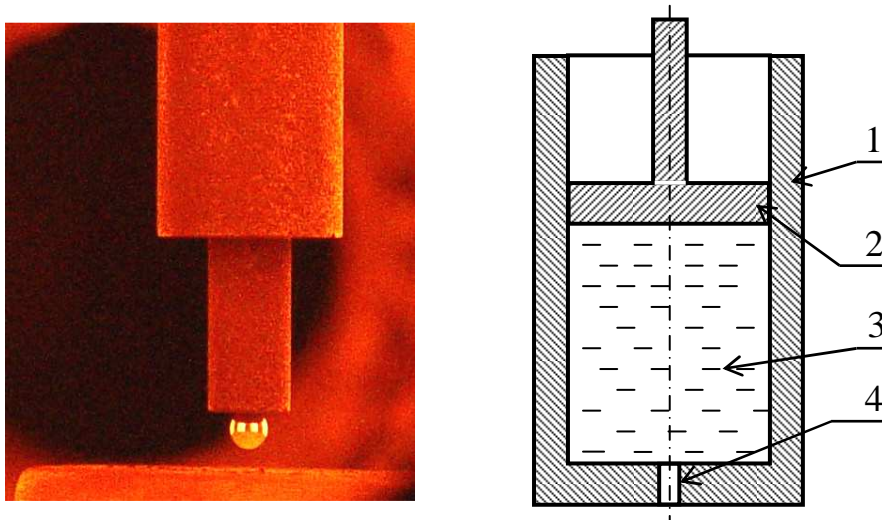


Рис. 1. Зовнішній вигляд та схема графітової крапельниці для очищення металевого розплаву: 1 — товкач; 2 — крапельниця; 3 — металевий розплав; 4 — капілярний отвір

Fig. 1. The graphite dropper for clearing of metal melt: 1 — piston; 2 — dropper; 3 — metal melt; 4 — a capillary aperture

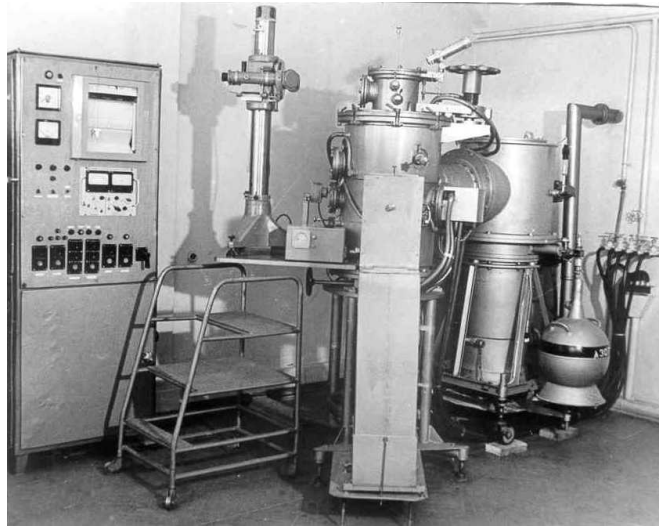


Рис. 2. Загальний вигляд високовакуумної установки для дослідження адгезійних і капілярних властивостей металевих розплавів

Fig. 2. The general view of high vacuum equipment for investigation of adhesion and capillary properties of metal melts

природним шляхом, швидкість охолодження в інтервалі температур 600—300 °С складала 15 °/хв.

Для досліджень використано вакуумну установку, описану в роботі [20], яка дозволяє проводити дослідження капілярних і адгезійних властивостей металевих розплавів методом лежачої краплі з застосуванням способу капілярного очищення розплаву в процесі експерименту. Загальний вигляд установки наведено на рис. 2.

Як тверду фазу вибрано підкладки оксиду кремнію (кварцове скло КВ з вмістом 99,95% SiO₂), які заздалегідь шліфували та полірували до шорсткості поверхні 0,01 мкм. Перед дослідженнями оксид очищували за допомогою ацетону і спирту та відпалювали у вакуумі за температури 1000 °С. В досліджах використано In марки 000, Sn марки ОВЧ-000, Рь марки ОВЧ, Ag (чистотою 99,999%), а також йодидний титан. Срібло, олово та індій попередньо плавили за температури 1000 °С, а свинець — за 650 °С в графітових тиглях у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Контроль маси сплавів у процесі дослідження із змочування виконували зважуванням до та після досліду.

Змочування припійними розплавами кварцового скла та обговорення результатів дослідження

Були встановлені температурні та кінетичні залежності крайового кута змочування кварцового скла металевими розплавами індію, олова, свинцю та сплавами свинцю с домішками олова, індію та срібла. Результати наведено на рис. 3. Температурні залежності показали, що металеві

розплави не змочують поверхню кварцового скла в інтервалі температур 400—600 °С. Кути змочування за 600 °С складають, відповідно, для In — 139°, Sn — 137°, Pb — 126°, Pb—Sn — 132°, Pb—Ag — 127° та Pb—In — 130°. Розтікання відбувається протягом 5—8 хв і подальша витримка не приводить до зміни величини кута змочування (рис. 3, б).

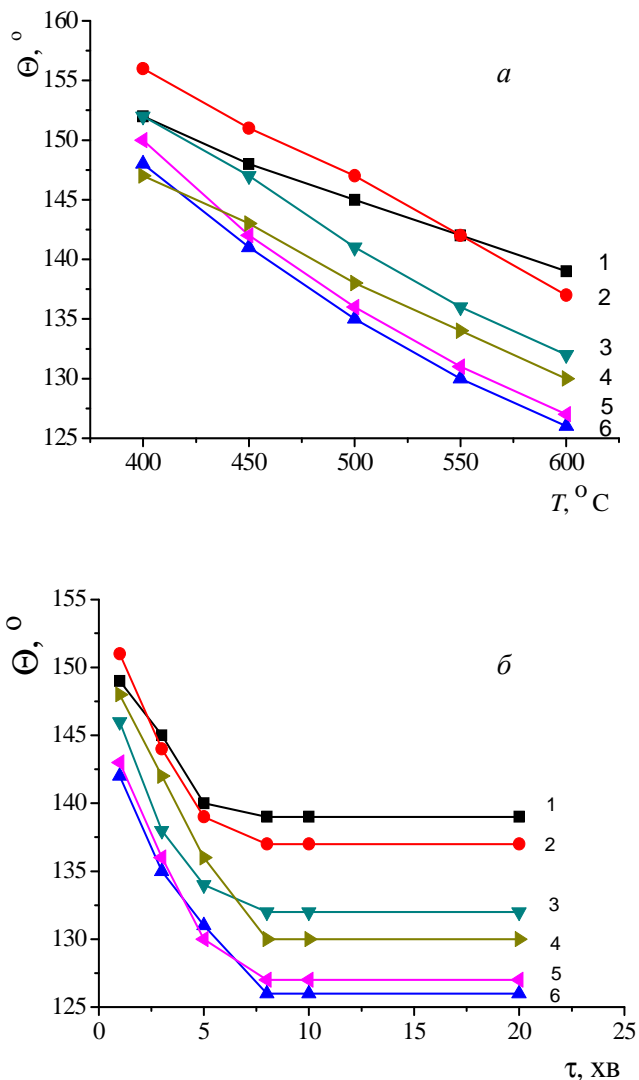


Рис. 3. Температурні (а) та кінетичні (б) залежності змочування SiO_2 розплавами In (1), Sn (2), ПОС (Pb—30% (мас.) Sn) (3), Pb—25% (мас.) In (4), ПСр-3 (Pb—3% (мас.) Ag) (5), Pb (6)

Fig. 3. Temperature (a) and kinetic (b) wetting dependences of SiO_2 by In (1), Sn (2), ПОС (Pb—30% (mass) Sn) (3), Pb—25% (mass) In (4), ПСр-3 (Pb—3% (mass) Ag) (5), Pb (6) melts

Для поліпшення змочування неметалевих матеріалів металевими розплавами можна додавати адгезійно-активний метал, наприклад титан. Титан змочується і активно реагує з легкоплавкими металевими розплавами. Як встановлено у роботі [21], мінімальна температура, за якої має місце змочування твердого титану рідким свинцем, складає 550 °С. Крайовий кут при цьому — 75° та розтікання закінчується через 2 хв. Повне розтікання відбувається за температури 650 °С ($\theta = 0^\circ$) через 3 хв. Робота адгезії в цій системі в 2 рази більша за енергію дисперсійної взаємодії (ван-дер-ваальсова взаємодія) — відповідно 534 та 235 мДж/м². Таким чином, система титан—свинець характеризується хімічною взаємодією, яка з підвищенням температури збільшується. В той же час титан погано розчиняється в легкоплавких металах (індій, олово, свинець) та криві ліквідуса швидко підвищуються на діаграмах стану [22]. Такі припої, які містять титан, мають пластичність, близьку до пластичності чистих металів (відносне видовження на розтяг 30—40%), і невисокі значення границі плинності, що дозволяє отримувати з'єднання, котрі значно відрізняються по ТКЛР [6].

Вивчено змочування кварцового скла розплавами металів та сплавів з добавкою титану (5% (мас.)), яка вводиться в розплав попередньо. Кінетичні залежності змочування (рис. 4) показали, що воно поліпшилося. Так, вже за температури 550 °С і витримки 20 хв кути змочування склалися, відповідно, для In — 11°, Pb — 7°, Sn — 37° (через 60 хв витримки), Pb—Ag — 9°, Pb—30% (мас.) Sn — 28°, Pb—25% (мас.) In — 12° . Фото деяких крапель зображені на рис. 5.

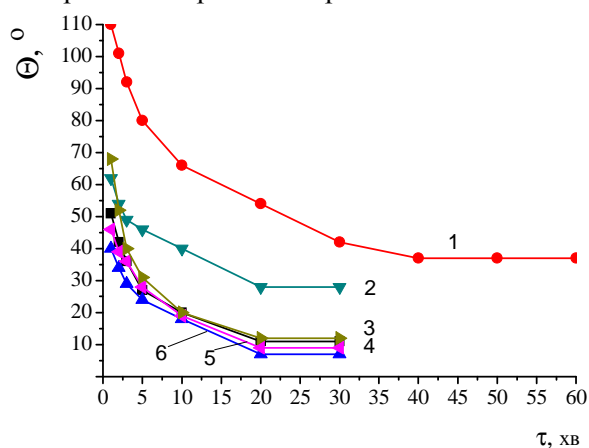


Рис. 4. Кінетичні залежності змочування кварцового скла розплавами Sn (1), ПОС (Pb—30% (мас.) Sn) (2), Pb—25% (мас.) In (3), In (4), ПСр-3 (Pb—3% (мас.) Ag) (5), Pb (6) з домішками 5% (мас.) Ti за температури 550 °С

Fig. 4. Kinetic wetting dependences of SiO₂ by Sn (1), ПОС (Pb—30% (mass) Sn) (2), Pb—25% (mass) In (3), In (4), ПСр-3 (Pb—3% (mass) Ag) (5), Pb (6) melts with addition of 5% (mass) Ti at temperature 550 °С



a

б

Рис. 5. Фото крапель після змочування SiO_2 металевими розплавами Pb—5% (мас.) Ti (*a*) і Pb—25% (мас.) In—5% (мас.) Ti (*б*) за температури 550 °C

Fig. 5. A real photo of drops after the wetting SiO_2 by Pb—5% (mass) Ti (*a*) and Pb—25% (mass) In—5% (mass) Ti (*б*) melts at temperature 550 °C

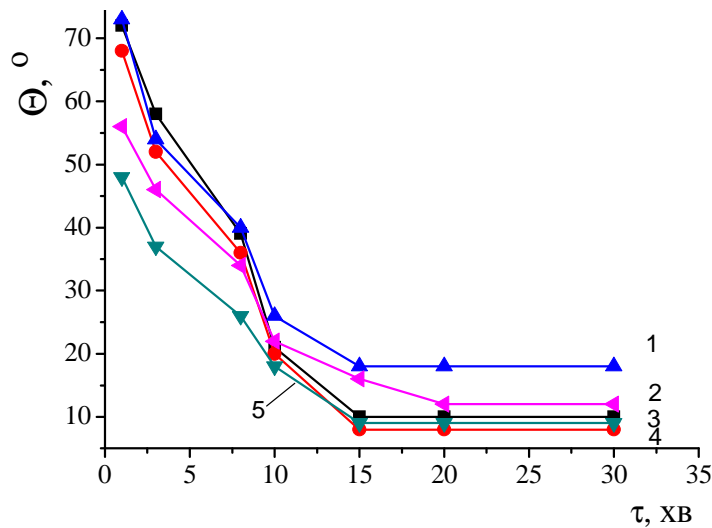


Рис. 6. Кінетичні залежності змочування кварцового скла розплавами ПОС (Pb—30% (мас.) Sn) (1), Pb—25% (мас.) In (2), In (3), ПСр-3 (Pb—3% (мас.) Ag) (4), Pb (5) по покриттю титану за температури 600 °C

Fig. 6. Kinetic wetting dependences of SiO_2 by ПОС (Pb—30% (mass) Sn) (1), Pb—25% (mass) In (2), In (3), ПСр-3 (Pb—3% (mass) Ag) (4), Pb (5) melts on titanium coating at temperature 600 °C

Титан можна використовувати і розчиняти не тільки як домішки в припійних розплавах, але і як металізаційне покриття, наприклад, у вигляді пасти. Для цього пасту з титану (зернистість порошку 40 мкм) наносили на поверхню кварцового скла, що змочується. Товщина металізаційного шару складає біля 0,1 мм. Кінетична залежність

змочування кварцового скла металевими розплавами наведена на рис. 6. Змочування покращується після витримки. Крайові кути змочування знаходяться на рівні 8—18°. Порівнюючи результати змочування двох випадках застосування титану, можна стверджувати, що значення кутів змочування для покриття та розчину (готовий припій) близькі. Треба відзначити, що з технологічної точки зору більш якісним є використання процесу з'єднання за допомогою адгезійно-активного покриття.

Висновки

Низькотемпературні металеві розплави індію, олова, свинцю та їх сплави ПОС (Pb—30% (мас.) Sn), ПСр-3 (Pb—3% (мас.) Ag), Pb—25% (мас.) In не змочують поверхню кварцового скла — крайові кути змочування складають більше за 90°. Для покращення змочування в розплави додавали титан до 5% (мас.). Кути змочування за температури 550 °С і витримки 20 хв склалися, відповідно, для In — 11°, Pb — 7°, Sn — 37°, Pb—Ag — 9°, Pb—Sn — 28°, Pb—In — 12°. Проведені дослідження зі змочування дозволили визначити припої (Pb—Ti, Pb—Ag—Ti, Pb—In—Ti) і технологічні режими паяння кварцового скла з алюмінієм. Виготовлено паяні макетні зразки кварцового скла з алюмінієвою деталлю. Попередні випробування експериментальних макетних з'єднань кварцового скла зі сплавом АД1 встановили перспективність використання зазначених припійних сплавів для розробки технології виготовлення зразків паянням кварцових деталей до корпусів з алюмінієвих сплавів, зокрема сплавів АД1 та АМц.

РЕЗЮМЕ. Методом лежащей капли с использованием капиллярной очистки металлического расплава во время опыта изучено смачивание кварцевого стекла в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па и интервале температур 400—600 °С. В качестве жидкой фазы выбраны чистые металлы: индий, олово, свинец и их сплавы ПОС (Pb—30% (мас.) Sn), ПСр-3 (Pb—3% (мас.) Ag), Pb—25% (мас.) In. Металлические расплавы не смачивают поверхность кварцевого стекла — краевые углы смачивания $\theta > 90^\circ$. Для улучшения смачивания в расплавы добавляли титан до 5% (мас.). Углы смачивания составляли при температуре 550 °С и времени выдержки 20 мин, соответственно, для In — 11°, Pb — 7°, Sn — 37° (через 60 мин выдержки), Pb—Ag — 9°, Pb—Sn — 28°, Pb—In — 12°. Проведенные исследования позволили выбрать составы припоев и получить режимы пайки кварцевого стекла с алюминием.

Ключевые слова: смачивание, кварцевое стекло, низкотемпературные металлические расплавы, пайка, алюминиевые сплавы.

1. *Найдич Ю. В.* Разработка методов получения и исследование свойств паяных металлокварцевых иллюминаторов для криогенной техники / [Ю. В. Найдич, В. А. Кондрацкий, В. С. Журавлев и др.] // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1976. — Вып. 1. — С. 74—78.

2. *Король Д. И.* Паяные крупногабаритные кварцево-металлические диафрагмы для герметизирующих окон СВЧ-систем / [Д. И. Король, В. С. Журавлев, Ю. В. Найдич и др.] // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1987. — Вып. 18. — С. 66—70.
3. *Сычев В. С.* Стойкость к коррозии в морской воде металлокварцевых узлов, паянных низкотемпературными припоями / [В. С. Сычев, В. С. Журавлев, Р. М. Касьян и др.] // Там же. — 1983. — Вып. 11. — С. 66—69.
4. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — Киев : Наук. думка, 1972. — 196 с.
5. *Журавлев В. С.* Смачиваемость оксидных материалов низкотемпературными расплавами, содержащими присадки межфазноактивных элементов / [В. С. Журавлев, И. Н. Шклярская, В. А. Кондрацкий, Ю. В. Найдич] // Сварочное производство. — 1972. — № 2. — С. 6—8.
6. *Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении* / [Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, И. А. Лавриненко и др.]. — Киев : Наук. думка, 1991. — 280 с.
7. *Mizuhara H.* Ceramic-to-ceramic joining with active brazing filler metal / H. Mizuhara, K. Mally // *Welding J.* — 1985. — **64**, No. 10. — P. 27—32.
8. *Найдич Ю. В.* Пайка неметаллических тугоплавких материалов. Достижения и перспективы // Современное материаловедение. XXI век. — К. : Наук. думка, 1998. — С. 529—562.
9. *Найдич Ю. В.* Влияние капиллярной очистки припойного расплава свинца на температурную зависимость смачиваемости стекломатериалов с титансодержащими порошковыми покрытиями / [Ю. В. Найдич, Н. Ф. Ищук, В. С. Журавлев и др.] // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1984. — Вып. 12. — С. 90—91.
10. *Walker C. A.* Brazing optimization of mechanically-applied active braze filler metal paste / [C. A. Walker, G. L. Neugebauer, D. F. Susan et al.] // *Proc. 8th Int. conf. : Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding (LÓT-2007) 19–21 June, 2007.* — Aachen, Germany, 2007. — CD-ROM. — P. 94—96.
11. *Журавлев В. С.* Влияние серебра в титановом покрытии на смачиваемость окисных материалов свинцом / В. С. Журавлев, Н. Ф. Ищук, В. В. Бекетов // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1981. — Вып. 7. — С. 98—100.
12. *Рубашов А. М.* Термостойкие диэлектрики и их спаи с металлами в новой технике / [А. М. Рубашов, Г. И. Бердов, Н. В. Гаврилов и др.]. — М. : Атомиздат, 1980. — 246 с.
13. *Керамика и ее спаи с металлами в технике.* — М. : Атомиздат, 1969. — 230 с.
14. *Большой энциклопедический словарь.* — М. : Сов. энциклопедия, 1988. — 847 с.
15. *Лакедонский А. В.* Справочник паяльщика / А. В. Лакедонский, В. Е. Хряпин. — М. : Машиностроение, 1959. — 356 с.

16. Лашко С. В. Пайка металлов / С. В. Лашко, Н. Ф. Лашко. — М. : Машиностроение, 1988. — 376 с.
17. Лоцманов С. Н. Пайка металлов / С. Н. Лоцманов, И. Е. Петрунин. — М. : Машиностроение, 1966. — 251 с.
18. Найдич Ю. В. Пайка // Энциклопедия неорганических материалов. В 2-х т. — Т. 2. — Киев : УСЭ, 1977. — С. 134—138.
19. Найдич Ю. В. Смачиваемость некоторых неметаллических материалов алюминием / [Ю. В. Найдич, Ю. Н. Чувашов, Н. Ф. Ищук, В. П. Красовский] // Порошковая металлургия. — 1983. — № 6. — С. 66—68.
20. Журавлев В. С. Методика измерения и комбинированная аппаратура для определения капиллярных свойств металлических расплавов способом веса пластинки и формы мениска / В. С. Журавлев, Ю. Н. Чувашов, Ю. В. Найдич // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1978. — Вып. 3. — С. 48—54.
21. Карпинос Д. М. Контактное взаимодействие титана с легкоплавкими металлами / [Д. М. Карпинос, Л. И. Тучинский, А. Б. Сапожников и др.] // Порошковая металлургия. — 1983. — № 3. — С. 54—57.
22. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. В 2-х т. — М. : Металлургия, 1962. — 1488 с.

Надійшла 26.11.2017

Krasovskyy V. P., Gab I. I., Stetsyuk T. V., Krasovskaya N. A.

Wetting of quartz glass by low-temperature brazing melts

The wetting a quartz glass in vacuum $2 \cdot 10^{-3}$ Pa and in temperature interval 400—600 °C is investigated. The sessile drop method with use of capillary clearing metal melt during experience is applied. As a liquid phase the pure metals indium, tin, lead and their alloys ПОС (Pb—30% (mass) Sn), ПСр-3 (Pb—3% (mass) Ag), Pb—25% (mass) In are used. Metal melts do not wet the quartz glass surface — contact angle more 90°. The titanium up to 5% (mass) in alloys for improvement of wetting is added. Wetting angle at temperature 550 °C and of 20 min process time, accordingly, for In — 11°, Pb — 7°, Sn — 37° (60 min), Pb—Ag — 9°, Pb—Sn — 28°, Pb—In — 12° was equal. The carried out researches have allowed to choose compound of brazes and to receive modes of the brazing of the quartz glass with aluminum.

Keywords: *wetting, quartz glass, low-temperature metal melts, brazing, aluminum alloys.*