

А. В. Дуров, В. Ю. Бойко*

**МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Al_3Ti**

Для металлизации опробован ZrO_2 - и Al_2O_3 -керамики интерметаллид Al_3Ti . Для ZrO_2 -керамики получено покрытие с высокой адгезией к керамике, которое выдерживает нагревание на воздухе до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин.

Ключевые слова: смачивание, металлизация, жаростойкость.

При соединении (пайке, металлизации) керамических материалов — прежде всего, оксидных — часто используется титан, вводимый в припойные сплавы на основе олова, меди, серебра, никеля и др. Адгезионные свойства металлических расплавов, содержащих титан, исследованы во многих работах [1—10]. Разработаны припои и технологии пайки, обеспечивающие достаточно высокие прочностные характеристики паяных соединений.

Недостатком подобных технологий являются малая жаростойкость припоев и металлизационных покрытий вследствие низкой температуры плавления, а также окисления титана. Поскольку соединения керамики используются в устройствах, работающих при высоких температурах (детали турбин, двигателей внутреннего сгорания, электронно-лучевая аппаратура, топливные ячейки и т. д.), необходима разработка высоко-температурных припоев с повышенной жаростойкостью и технологий их применения [11—20]. До сих пор главным образом исследовались бескислородные виды керамических материалов [12—20].

Что касается оксидных материалов, то для их металлизации и пайки могут быть использованы сплавы системы алюминий—титан с большим содержанием алюминия. При окислении металлических материалов с высоким содержанием алюминия на их поверхности формируется оксидный слой, состоящий из Al_2O_3 [21], что обеспечивает повышенную жаростойкость сплавов. В то же время алюминий и титан обладают высоким сродством к кислороду, что должно обеспечить хорошее смачивание оксидных материалов этими сплавами.

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма алюминий—титан [22]. На диаграмме видно, что в системе алюминий—титан существует интерметаллид Al_3Ti , который является подходящим вариантом использования в качестве металлизационного состава, поскольку его температура плавления составляет $1377\text{ }^\circ\text{C}$, что обеспечивает высокую температуру плавления материала, а содержание алюминия достаточно высокое, чтобы получить высокую устойчивость к окислению. При большем содержании алюминия

* А. В. Дуров — кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев; В. Ю. Бойко — студентка Национального технического университета Украины “Киевский политехнический институт”.

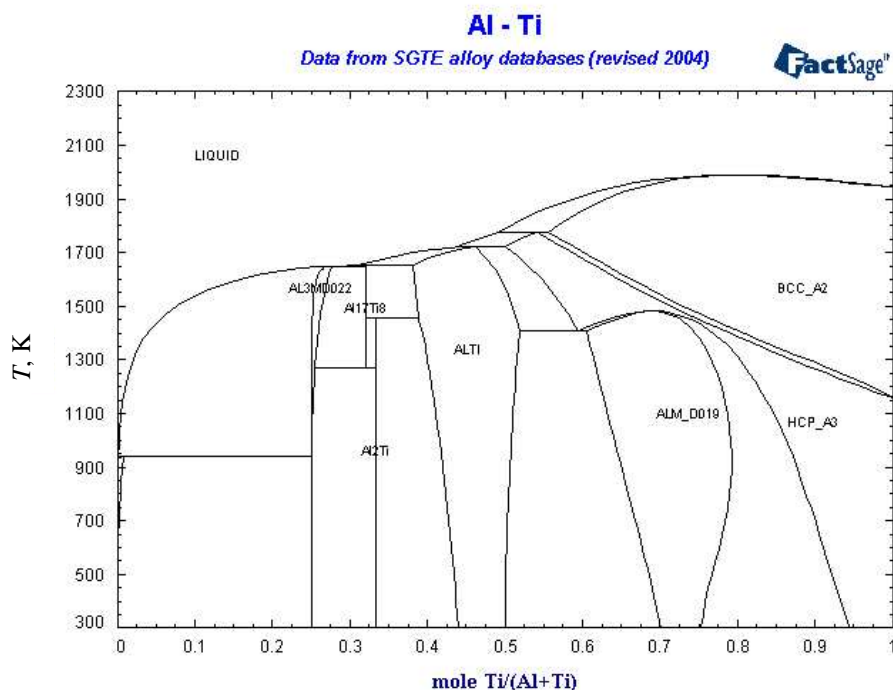


Рис. 1. Фазовая диаграмма алюминий—титан

Fig. 1. Aluminium—titanium phase diagram

слишком велико расстояние между солидусом и ликвидусом, жидкая фаза будет появляться при температуре плавления алюминия. Интерметаллид Al_3Ti также обладает достаточно высокими механическими свойствами, в том числе высокотемпературными, к примеру прочность составляет 700—900 МПа [23]. В данной работе интерметаллическое соединение Al_3Ti опробовано для металлизации оксидной керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 .

В работе использованы монокристаллы и керамика из ZrO_2 , стабилизированного 3% Y_2O_3 , Al_2O_3 -керамика и сапфир. Поверхность керамических и монокристаллических образцов была отполирована по четырнадцатому классу. Для приготовления металлизационного состава использовали алюминий и титан высокой чистоты, порошок гидрида титана технической чистоты.

Сначала были проведены опыты по смачиванию монокристаллических ZrO_2 и Al_2O_3 расплавом Al_3Ti . Опыты осуществляли в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Расплав готовили непосредственно в процессе эксперимента: были приготовлены навески алюминия и титана из расчета $\text{Al}-25\text{Ti}$, на поверхности монокристалла располагали титановую навеску, на нее укладывали навеску алюминия, при температуре около 800 °С алюминий и титан вступали в реакцию с образованием Al_3Ti . Равновесный краевой угол смачивания после плавления Al_3Ti и достижения температуры 1400 °С устанавливался на протяжении нескольких секунд. Для ZrO_2 краевой угол смачивания составил 35°, для Al_2O_3 — 47°, однако капля не держалась на поверхности керамики.

Металлизацию проводили методом капиллярной пропитки: на поверхность керамики наносили слой порошка гидрида титана в виде суспензии в органическом растворителе, образец отжигали в вакууме при 750 °С, при этом гидрид титана разлагался с выделением водорода и образованием очень чистого титанового порошка. Потом на покрытую титановым порошком поверхность укладывали навеску алюминия и нагревали в вакууме. Алюминий при плавлении пропитывает титан, взаимодействует с ним и формируется рыхлый пористый слой Al_3Ti . При дальнейшем нагреве до 1377 °С Al_3Ti плавится и покрывает поверхность керамики ровным слоем. Толщина покрытия составила 0,5—0,7 мм. Были металлизированы образцы Al_2O_3 - и ZrO_2 -керамики. Для Al_2O_3 прочность сцепления покрытия с керамикой была очень низкой, металлизационный слой отслаивался самопроизвольно, но для ZrO_2 -керамики было получено равномерное покрытие с высокой адгезией к поверхности оксидного материала. Фотография образца представлена на рис. 2.

Была оценена жаростойкость металлизированных образцов. Для этого образцы отжигали на воздухе при 970 °С в течение 60 мин. Металлизированная поверхность приобрела белый цвет, однако толщина оксидной пленки составила не более 5 мкм. Отслоения металлизационного слоя от поверхности керамики не произошло. Также следует отметить, что ZrO_2 -керамика, которая после металлизации в вакууме приобрела черный цвет вследствие потери кислорода, после отжига на воздухе снова приобрела белый цвет.

Был изготовлен шлиф металлизированного образца, микроструктура переходной зоны $Al_3Ti—ZrO_2$ которого представлена на рис. 3. На шлифе не заметно формирования переходного слоя на границе оксид—металл и отсутствуют следы окисления металлизационного покрытия. Также было изготовлено паяное соединение ZrO_2 -керамики с использованием в качестве припоя Al_3Ti . Прочность соединения на сдвиг составила около 80 МПа, разрушение происходило полностью по керамике.



Рис. 2. Образец ZrO_2 -керамики, металлизированный Al_3Ti

Fig 2. Al_3Ti metallized ZrO_2 -ceramic sample

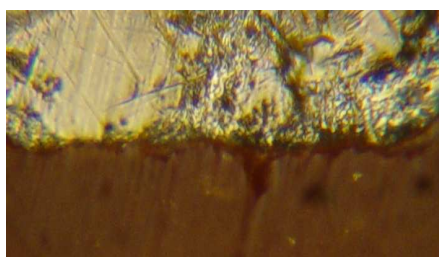


Рис. 3. Микроструктура ($\times 1000$) переходной зоны $Al_3Ti—ZrO_2$ -керамика для образца, отожженного на воздухе

Fig. 3. Microstructure ($\times 1000$) of $Al_3Ti—ZrO_2$ -ceramic transition zone for sample annealed in air

Таким образом, применение Al_3Ti в качестве состава для металлизации оксидной керамики позволяет получить металлизированные образцы с повышенной жаростойкостью. Это открывает возможность получения жаростойких паяных соединений керамики с металлом, если в качестве металлической части соединения будет использован жаростойкий металл.

РЕЗЮМЕ. Для металізації випробуваний ZrO_2 - та Al_2O_3 -кераміки інтерметалід Al_3Ti . Для ZrO_2 -кераміки отримане покриття з високою адгезією до кераміки, яке витримує нагрівання на повітрі до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на протязі 60 хв.

Ключові слова: змочування, металізація, жаростійкість.

1. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
2. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. — М.: Гостехиздат, 1957. — 491 с.
3. *Найдич Ю. В., Чувашиов Ю. Н., Журавлев В. С.* Адгезионная активность титана, ванадия, хрома, марганца в сплавах с галлием // Журн. физ. химии. — 1979. — № 9. — С. 2342—2344.
7. *Nikolas M.* Physical aspect of liquid metal—ceramic interaction // Ingenierus Blad. — 1974. — **43**, No. 5. — P. 139—143.
8. *Rhee S. K.* Wetting ceramic by liquid metals // J. Amer. Ceram. Soc. — 1971. — **54**, No. 7. — P. 332—334.
9. *Коганицкая Е. В.* Спаи керамики с активными металлами // Электроника. — 1959. — № 4. — С. 86—93.
10. *Harding F. L., Rossington D. R.* Wetting of ceramic oxides by molten metals under ultrahigh vacuum // J. Amer. Ceram. Soc. — 1970. — **53**, No. 2. — P. 87—90.
11. *Zyang Yong, Feng Di, He Zhi-yong, Chen Xi-chun.* Progress in joining ceramics to metals // J. of Iron and Steel Research, Internat. — 2006. — **13(2)**. — P. 01—05.
12. *Junqin Li, Ping Xiao.* Joining ceramic to metal using a powder metallurgy method for high temperature applications // J. Mater. Sci. — 2001. — **36**, No. 6. — P. 1383—1387.
13. *Hua-Ping Xiong, Wei Dong, Bo Chena et al.* Wettability of Ni—V, Co—V, and Ni—Cr—V system brazing alloys on Si_3N_4 ceramic and interfacial reactions // Mater. Sci. and Eng.: A. — 2008. — **474**, Issues 1—2. — P. 376—381.
14. *McDermid J. R., Pugh M. D., Drew R. A. L.* The interaction of reaction-bonded silicon carbide and INCONEL 600 with a nickel—based brazing alloy // Metallurgical Transactions A. — 1989. — **20A**. — P. 1803—1810.
15. *Koltsov A., Hodaj F., Eustathopoulos N.* Brazing of AlN to SiC by a Pr silicide: Physicochemical aspects // Mater. Sci. and Eng.: A. — 2008. — **495**, Issues 1—2. — P. 259—264.
16. *Hua-Ping Xiong, Wei Mao, Yong-Hui Xie et al.* Brazing of SiC to a wrought nickel—based superalloy using CoFeNi(Si, B)CrTi filler metal // Mater. Lett. — 2007. — **61**. — P. 4662—4665.

17. *Blugan Gurdial, Kuebler Jakob, Bissig Vinzenz, Janczak-Rusch Jolanta.* Brazing of silicon nitride ceramic composite to steel using SiC-particle-reinforced active brazing alloy // *Ceram. Internat.* — 2007. — **33**. — P. 1033—1039.
18. *Scott Weil K., Joseph P. Rice.* Substrate effects on the high-temperature oxidation behavior of a gold-based braze filler metal // *Scripta Mater.* — 2005. — **52**. — P. 1081—1085.
19. *Hua-Ping Xiong, Bo Chen, Yan-Sheng Kang et al.* Wettability of Co—V, and PdNi—Cr—V system alloys on SiC ceramic and interfacial reactions // *Ibid.* — 2007. — **56**. — P. 173—176.
20. *Hua-Ping Xiong, Wei Dong, Bo Chen et al.* Wettability of Ni—V, Co—V, and Ni—Cr—V system brazing alloys on Si₃N₄ ceramic and interfacial reactions // *Mater. Science and Engineering A.* — 2008. — **474**. — P. 376—381.
21. *Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов: (Справ.) / Под ред. И. В. Горынина.*— М.: Металлургия, 1978. — 274 с.
22. <http://www.factsage.cn/fact/documentation/SGTE/Al-Ti.jpg>
23. *Ciach R.* Advanced light alloys and composites // *Proc. of the NATO Advanced Study Institute on Advanced Light Metals and Composites, Zakopane, Poland, September 5—15, 1997.* — 1998. — 532 p.

Поступила 22.11.09

Durov O. V., Boyko V. Y.

Oxide ceramic by Al₃Ti intermetallide metallization

The Al₃Ti was tested for ZrO₂- and Al₂O₃-ceramic metallization. For ZrO₂-ceramic coating with high adhesion to ceramic sustained air heating to 1000 °C during 60 min.

Keywords: *wetting, metallization, heat-resistance.*