

В. П. Красовский, Б. Д. Костюк*

СМАЧИВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ НА КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО И АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ НАНОПОКРЫТИЙ Cu и Ti—Cu РАСПЛАВАМИ ОЛОВА И ИНДИЯ

Изучено смачивание металлических пленок одинарных Ti и двойных Ti—Cu металлическими расплавами методом лежащей капли с применением способа капиллярной очистки в процессе эксперимента в вакууме при температурах 300—600 °С. Проведенные исследования по смачиванию промышленного Al-сплава АМц и SiO₂ низкотемпературными припойными расплавами на основе In, Sn и их сплавами с Cu и Ag показали, что эти сплавы могут быть выбраны в качестве припоев для пайки сплава АМц с кварцем. Особенно следует обратить внимание на возможность использования этих металлов (Ti, Cu, Ag) в качестве металлизационного покрытия, наносимого на паяемые материалы, что снижает температуру процесса пайки.

Ключевые слова: смачивание, нанопокрyтия, кварцевое стекло, алюминиевый сплав, припой на основе индия и олова.

Введение

При разработке различных оптических приборов в качестве окон-выводов световой энергии применяются материалы, прозрачные в широком световом диапазоне. Одним из наиболее востребованных оптически прозрачных материалов является кварцевое стекло, которое используется в различных областях техники: от криогенной (оптический криогенный иллюминатор [1]) до космической (температуры эксплуатации достигают до 1000 °С), а также в СВЧ-системах (крупногабаритные кварцево-металлические диафрагмы для герметичных окон [2]), металлокварцевых узлах, которые устойчивы к коррозированию в морской воде [3]. Возможность применения кварцевого стекла в различных технических устройствах зависит от разработки способов получения соединений с другими материалами, в первую очередь с металлическими сплавами. Для пайки кварцевого стекла с металлическими деталями их чаще всего изготавливают из железоникелевых сплавов.

В настоящей работе для удешевления изготавливаемых паяных изделий в качестве металлического корпуса предложено использовать алюминиевые сплавы. В работах [4, 5] пайку SiO₂ с Al-сплавами проводили стандартными припойными сплавами на основе свинца. Такие припои обладают высокой жидкотекучестью, обеспечивают вакуумную плотность соединения, являются высокотехнологичными, коррозионно-стойкими, удобными в эксплуатации. Однако на Европейском рынке начиная с июля 2006 г. запрещается использование свинца, поэтому многие компании в настоящее время заинтересованы в применении бессвинцовых технологий пайки [6].

Следует отметить, что алюминиевые металлические конструкции обычно плохо смачиваются припойными расплавами. Это объясняется

* В. П. Красовский — доктор химических наук, заведующий отделом Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев; Б. Д. Костюк — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же.

наличием оксидной пленки, которая образуется на поверхности большинства жидких и твердых металлов. Алюминий имеет отрицательный окислительно-восстановительный потенциал (-1,66 В). Химически это означает наиболее стабильное состояние на самом низком энергетическом уровне. При контакте с кислородом алюминий стремится вернуться к более низкому энергетическому уровню: образуется оксид алюминия. Из-за его высокого сродства к кислороду эта реакция происходит мгновенно. Положительное изменение энтальпии реакции окисления алюминия указывает на то, что этот процесс является экзотермическим, то есть идет с выделением энергии [7].

Толщина оксидной пленки достаточно тонкая — от 1 до 3 нм в зависимости от сплава и температуры образования оксида (до 300 °С). На рис. 1 показано постепенное увеличение толщины оксидной пленки на чистом алюминии при ее образовании при температуре от комнатной до 400—500 °С. Затем происходит разрыв в скорости окисления и толщина оксидной пленки резко увеличивается до 20 нм.

Причиной этого считается переход структуры оксида алюминия из аморфного состояния в кристаллическое [8]. В ходе плавления защитная оксидная пленка разрушается и окисление алюминия начинается снова, но уже при более высокой температуре. На поверхности расплава алюминия образуется стабильная оксидная пленка, толщина которой медленно увеличивается во времени. С повышением температуры расплава скорость окисления алюминия растет медленно до интервала 760—780 °С, а затем имеет место резкое увеличение скорости окисления (рис. 2).

Процесс смачивания обеспечивается протеканием активной химической реакции на контактной границе расплав—твердое тело. Особенно это важно для смачивания неметаллических материалов,

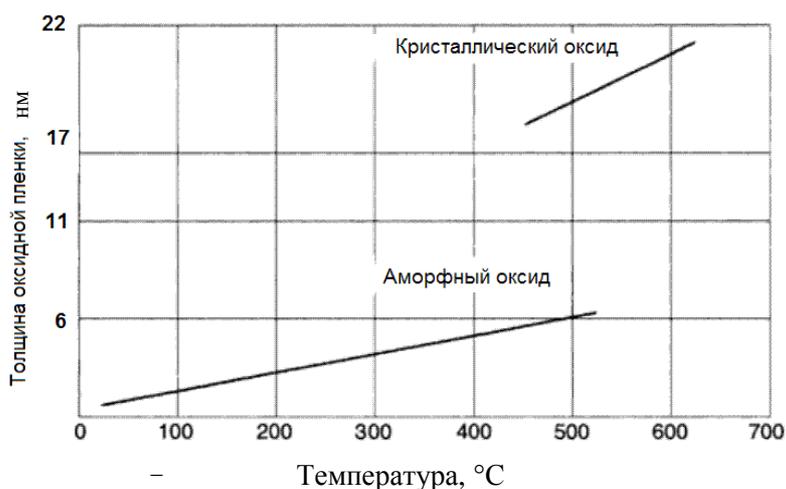


Рис. 1. Толщина оксидной пленки на твердом алюминии в зависимости от температуры окисления

Fig. 1. The oxide thickness on solid aluminum depending on oxidation temperature

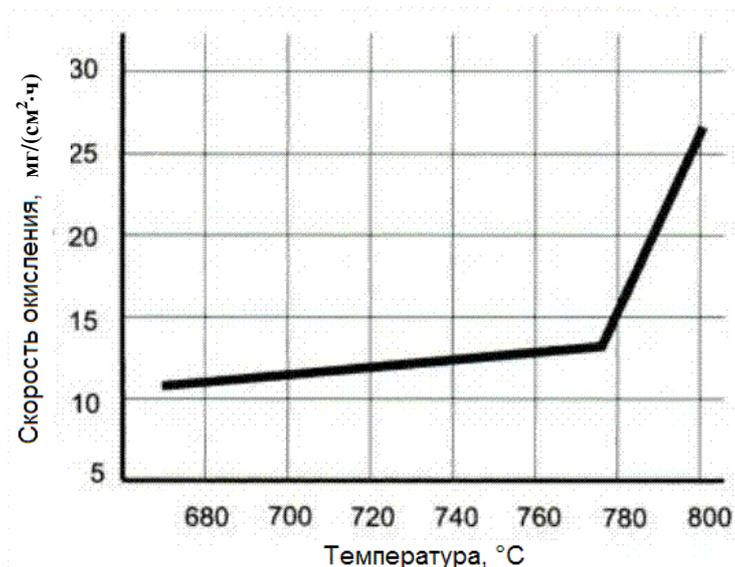


Рис. 2. Повышение скорости окисления алюминия с температурой [8]

Fig. 2. Increasing the oxidation rate of aluminum with temperature [8]

например оксида кремния. Интенсивность физико-химического взаимодействия определяет степень смачивания, которая характеризуется величиной краевого угла смачивания θ . Для каждой системы при данных внешних условиях равновесный краевой угол имеет определенное значение и, согласно уравнению Юнга, составляет

$$\sigma_{жг} \cos \theta = \sigma_{тг} + \sigma_{тж}, \quad (1)$$

где $\sigma_{жг}$, $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$ — поверхностное натяжение на границах раздела фаз жидкость—газ, твердое тело—газ, твердое тело—жидкость.

В настоящей работе проведены исследования по разработке припоев на основе индия и олова, которые обеспечивают смачивание с использованием нанопокровов, нанесенных на паяемые поверхности, а также алюминиевых сплавов и кварцевого стекла.

Методика исследований и материалы

Исследование смачивания проводили методом лежащей капли с применением способа капиллярной очистки расплава капли в процессе эксперимента в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па в температурном интервале 300—600 °C. Капиллярная очистка позволяет осуществлять отдельный нагрев капли и подложки, капиллярную и термовакуумную очистку расплава, выполнять отжиг покрытий, нанесенных на подложки.

В качестве твердой фазы выбраны подложки алюминиевого сплава АМц химического состава (% (мас.)): Al — 97,8; Mn — 1,3; Fe — 0,6; Si — 0,3 и оксида кремния (кварцевое стекло КВ с содержанием 99,95% SiO₂), которые предварительно полировали до шероховатости поверхности около 0,01 мкм. Перед исследованиями подложки очищали

ацетоном и спиртом. Оксид кремния отжигали в вакууме при температуре 1100 °С. В качестве жидкой фазы использовали In марки 000, Sn марки ОВЧ-000, Cu марки ВЗ чистотой 99,995%, Ag чистотой 99,999%, иодидный Ti. Серебро, индий и олово предварительно плавляли при 1000 °С, а Cu — при 1100 °С в графитовых тиглях в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Покрытия из меди и титана наносили на подложки методом электронно-лучевого испарения металлов в вакууме по методике [9].

Результаты исследований и их обсуждение

Определены температурные и кинетические зависимости краевого угла смачивания алюминиевого сплава АМц и SiO₂ низкотемпературными металлическими расплавами индия, олова и их сплавами с Cu, Ag и Ti. Результаты приведены на рис. 3, 4. Температурные зависимости показали, что чистые металлы не смачивают подложки АМц в интервале температур 300—600 °С. Углы смачивания превышают 90°. Это, по-видимому, вызвано наличием пленки Al₂O₃ на поверхности Al-сплава. Для улучшения смачивания в расплавы добавляли Cu и Ag, которые образуют с алюминием эвтектические сплавы [10]. Смачивание резко улучшается при температурах 450—600 °С вследствие диффузии меди и серебра в алюминиевый сплав и образования эвтектики.

Угол смачивания SiO₂ при 600 °С составляет для In — 139°, Sn — 137°, а растекание происходит в течение 5—8 мин и дальнейшая выдержка не приводит к изменению величины угла (рис. 2). Для улучшения смачивания неметаллических материалов можно использовать адгезионно-активные металлы, например титан [11].

Кинетические зависимости краевого угла смачивания демонстрируют уменьшение величины угла со временем выдержки для In — до 11°, Sn — до 37°.

Адгезионно-активные компоненты можно использовать не только в качестве добавки в припой, но, что более технологично и эффективно, и в виде металлизационных покрытий. В работах [4, 5] показано, что металлические пленки меди и никеля улучшают смачивание сплава АМц Pb-сплавами, при этом снижается температура начала процесса смачивания по сравнению со сплавами, в которые медь и никель вводили в качестве добавок, а покрытие титана улучшает смачивание оксида кремния.

Нами изучено смачивание пленок титана, нанесенных на оксид кремния, расплавом индия и двойных пленок при постоянной толщине пленки меди после их отжига при температуре 900 °С. Результаты представлены на рис. 5.

Выводы

Проведенные исследования по смачиванию промышленного Al-сплава АМц и SiO₂ низкотемпературными расплавами на основе In, Sn и их сплавами с Cu и Ag показали, что эти сплавы могут быть выбраны в качестве припоев для пайки сплава АМц с кварцем. Особенно следует обратить внимание на возможность использования этих металлов (Ti, Cu, Ag) для металлизационного покрытия, наносимого на паяемые материалы, что снижает температуру процесса соединения-пайки.

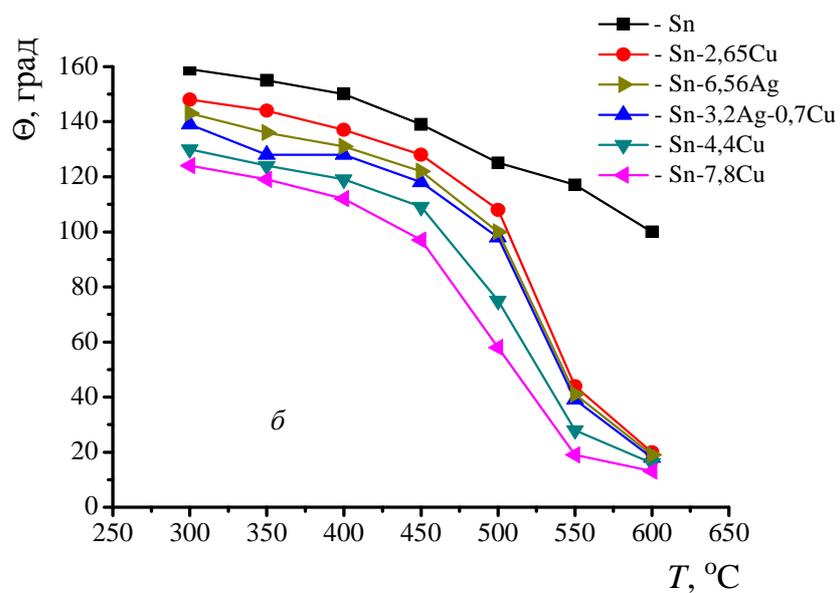
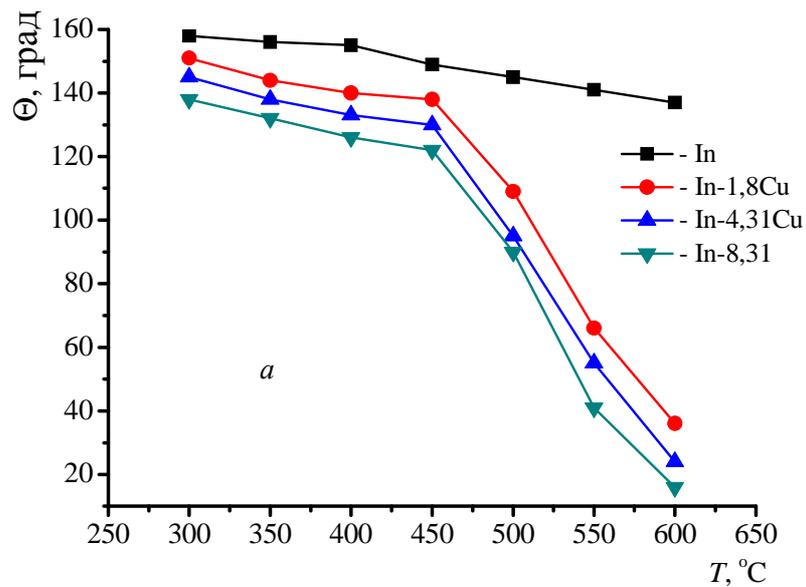


Рис. 3. Температурные зависимости смачивания сплава АМц расплавами In (а), Sn (б) с добавками меди и серебра

Fig. 3. Temperature dependences of wetting of the alloy АМц with In (а), Sn (б) melts with the addition of copper and silver

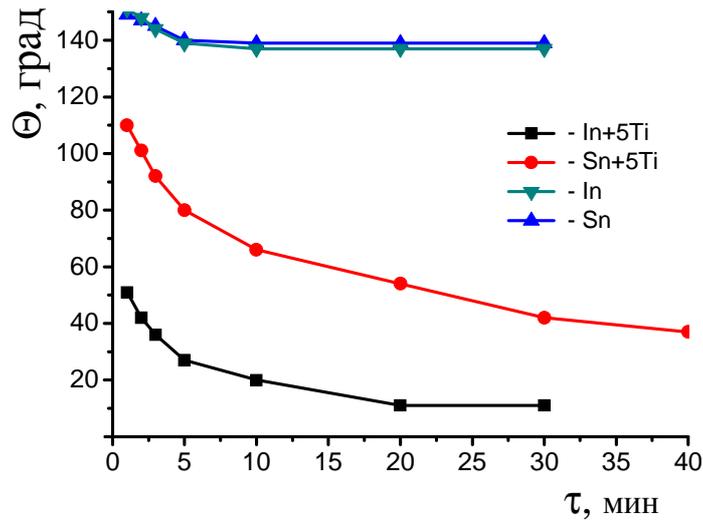


Рис. 4. Смачивание SiO_2 расплавами In и Sn с 5% (мас.) Ti при $600\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 4. Wetting SiO_2 by In and Sn melts with 5% (mass.) Ti at $600\text{ }^\circ\text{C}$

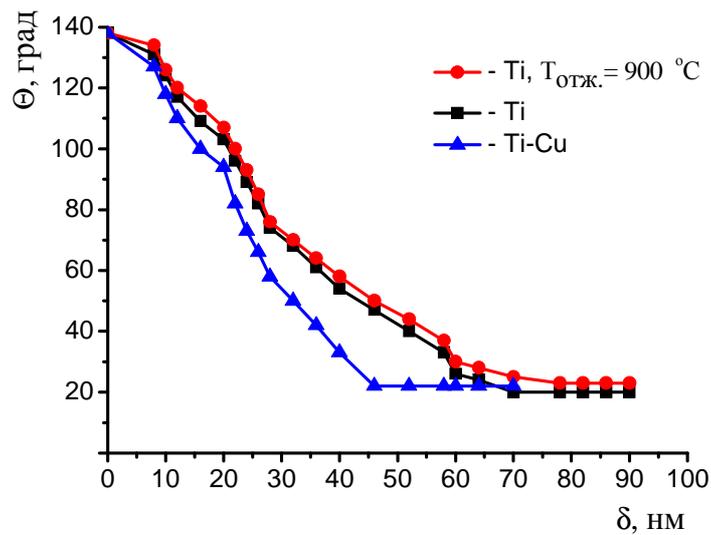


Рис. 5. Смачивание пленок Ti и Ti—Cu, нанесенных на SiO_2 , расплавом In с отжигом пленки Ti при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 5. Wetting of Ti and Ti—Cu coatings deposited on SiO_2 by In melt with annealing of a Ti film at an annealing temperature of $900\text{ }^\circ\text{C}$

РЕЗЮМЕ. Вивчено змочування металевих плівок одинарних Ti і подвійних Ti—Cu металевими розплавами методом лежачої краплі з застосуванням способу капілярного очищення в процесі експерименту в вакуумі за температури 300—600 °С. Проведені дослідження по змочуванню промислового Al-сплаву АМц і SiO₂ низькотемпературними припойними розплавами на основі In, Sn і їх сплавами з Cu і Ag показали, що ці сплави можуть бути вибрані як припої для паяння сплаву АМц з кварцом. Особливо слід звернути увагу на можливість використання цих металів (Ti, Cu, Ag) як металізаційного покриття, що наноситься на матеріали, які паяються. Це знижує температуру процесу паяння.

Ключові слова: змочування, нанопокриття, кварцове скло, алюмінієвий сплав, припої на основі індію та олова.

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. *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.
3. *Журавлев В. С.* Смачиваемость оксидных материалов низкотемпературными расплавами, содержащими присадки межфазно-активных элементов / [В. С. Журавлев, И. Н. Шклярская, В. А. Кондрацкий и др.] // Сварочное производство. — 1972. — № 2. — С. 6—8.
4. *Красовський В. П.* Змочування кварцового скла легкоплавкими припойними розплавами / [В. П. Красовський, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Н. О. Красовська] // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2017. — Вып. 50. — С. 18—27.
5. *Красовский В. П.* Смачивание сплава АМц металлическими расплавами / [В. П. Красовский, Ю. В. Найдич, И. И. Габ и др.] // Там же. — 2018. — Вып. 51. — С. 14—20.
6. *Красовский В. П.* Бессвинцовые припои для металлизации и пайки медных материалов / [В. П. Красовский, Л. Р. Вишняков, Н. А. Красовская, Е. Г. Иванов] // Там же. — 2018. — Вып. 51. — С. 53—62.
7. www.aluminium-guide.ru.
8. *Schmitz Ch.* Handbook of Aluminim Recycling. — Publisher : Vulkan-verlag GmbH, 2006. — 510 p.
9. *Найдич Ю. В.* Смачиваемость в системе металлический расплав—тонкая металлическая пленка—неметаллическая подложка / [Ю. В. Найдич, Б. Д. Костюк, Г. А. Колесниченко, С. С. Шайкевич] // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. — Киев : Наук. думка, 1976. — С. 15—27.
10. *Хансен М.* Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. В 2-х т. — М. : Металлургия, 1962. — 1488 с.

11. *Найдич Ю. В.* Пайка неметаллических тугоплавких материалов. Достижения и перспективы // Современное материаловедение. XXI век. — К. : Наук. думка, 1998. — С. 529—562.

Поступила 19.03.19

Krasovsky V. P., Kostyuk B. D.

Wetting supplied on SiO₂ and aluminium alloy of Cu and Ti—Cu nanocoatings by Sn and In melts

The wetting studying of single Ti and double Ti—Cu coatings by metallic melts by the sessile drop method using the method of capillary cleaning during an experiment in vacuum at temperatures of 300—600 °C has been studied. Studies on the wetting of an industrial Al-alloy (Ams) and SiO₂ by low-temperature solder alloys based on In, Sn and their alloys with Cu and Ag showed that these alloys can be used as solders for brazing an alloy of Am₁ with quartz. Particular attention should be paid to the possibility of using these metals (Ti, Cu, Ag) as a metallization coating applied to soldered materials, which reduces the temperature of the soldering process.

Keywords: *wetting, nanocoatings, quartz, glass, aluminum alloy, soldered on the basis of tin and indium.*