

Т. В. Сидоренко, А. В. Дуров*

**СОХРАНЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ ТИТАНАТА БАРИЯ
ПРИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И ПАЙКЕ ВаTiO₃-КЕРАМИКИ
В ВАКУУМЕ**

Была опробована технология капиллярной пропитки свинца и индия через титановый порошок. Использован порошок, только что приготовленный отжигом TiN в вакууме при 700 °С. Для свинца температура металлизации составила 500 °С, для индия — 450 °С. Также капиллярной пропиткой индия были получены спаи ВаTiO₃-керамики со сталью, прочность составила 20 МПа. В опытах с индием титанат бария сохранил стехиометрический состав.

Введение

Титанат бария обладает сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, что обуславливает его использование в электротехнических приборах. Во многих таких применениях требуется пайка или металлизация ВаTiO₃-керамики (токоподводы, металлические прослойки конденсаторов и т. д.). Наилучшее качество металлизации и пайки обеспечивают вакуумные технологии с применением припоев, содержащих титан. Однако температура в таких процессах выше 600 °С. При нагревании ВаTiO₃ до 600 °С в вакууме этот материал теряет кислород, что изменяет его электрофизические свойства: титанат бария перестает быть сегнетоэлектриком и становится полупроводником. Потому разработка методов пайки и металлизации ВаTiO₃-керамики в вакууме при относительно низких температурах представляется актуальной.

Естественно, что для пайки и металлизации при температуре ниже 600 °С нужно применять припои с низкой температурой плавления (свинец, индий, олово и др.), а для обеспечения смачивания припоем керамики нужно вводить активный элемент (титан) [1—3]. Существует технология пайки и металлизации неметаллических материалов капиллярной пропиткой легкоплавкого припоя через титановый порошок [1], но пропитка все равно происходит при температуре выше 600 °С. Это объясняется тем, что титановый порошок при хранении на воздухе даже непродолжительное время загрязняется вследствие адсорбции летучих веществ [4] и разогрев до высокой температуры необходим для разрушения адсорбционного слоя и активации поверхности титана. Эти загрязнения также могут ухудшать качество изделий. Потому, очевидно, следует каким-то образом обеспечивать чистоту припоя, как это было сделано в работе [2], где использовали предварительно спеченный титано-

* Т. В. Сидоренко — младший научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича; А. В. Дуров — кандидат химических наук, научный сотрудник, там же.

© Т. В. Сидоренко, А. В. Дуров, 2008

свинцовый припой (хотя следует отметить, что свинец слишком токсичен и данная технология не удовлетворяет современным требованиям).

Для обеспечения чистоты припоя титан часто вводят в виде его гидрида, который при нагревании диссоциирует на титан и водород, таким образом получается достаточно чистый титан. Температура интенсивной диссоциации составляет 600—700 °С, что также не позволяет проводить пайку и металлизацию до 600 °С. Было принято решение сначала приготовить титановый порошок нагреванием TiH в вакууме, после чего сразу использовать его для металлизации BaTiO₃-керамики.

Эксперимент и обсуждение результатов

В опытах использовали стандартную BaTiO₃-керамику красного цвета, гидрид титана технической чистоты, свинец и индий высокой чистоты, сталь 45 в качестве металлического компонента паяных соединений. Опыты проводили в вакууме 10⁻³ Па.

Был проведен опыт, в котором на поверхность BaTiO₃-керамики нанесли порошок TiH, сверху расположили навеску свинца и отожгли образец в вакууме. Свинец растекся при 650 °С, однако керамика полностью потемнела, что является признаком потери кислорода.

В следующих опытах сначала готовили чистый титановый порошок, для чего порошок TiH отжигали в вакууме при 700 °С. Отжиг проводили до восстановления вакуума, что должно обеспечить полную диссоциацию гидрида. Приготовленный титановый порошок немедленно после извлечения из печи наносили на поверхность BaTiO₃-керамики, сверху располагали навеску припоя (свинец или индий), сразу помещали образцы в печь и постепенно нагревали в вакууме. Температура начала пропитки припоем для свежего титанового порошка действительно ниже, чем для загрязненного или TiH: свинец растекается по покрытой титановым порошком поверхности керамики при 500 °С, индий — при 450 °С. Металлизированный слой достаточно ровный и однородный. Однако в случае использования свинца наблюдалось потемнение поверхности керамики вследствие потери кислорода. Потемнение проникло вглубь керамики на 5 мм, то есть температура 500 °С все же является слишком высокой для BaTiO₃-керамики.

В случае использования индия в качестве припоя керамика сохранила первоначальный красный цвет, таким образом можно металлизировать материалы из титаната бария при 450 °С. Также были изготовлены паяные соединения BaTiO₃-керамики со сталью. На поверхность стальных заготовок наносили порошок гидрида титана, заготовки отжигали в вакуумной печи при 700 °С до восстановления вакуума. После 600 °С вакуум снижался вследствие интенсивного разложения TiH, то есть восстановление вакуума свидетельствует о завершении диссоциации гидрида. Немедленно после раскрытия вакуумной камеры на покрытой титановым порошком поверхности заготовки устанавливали образец из BaTiO₃-керамики и навески индия и проводили пайку в вакууме при 450 °С. Варьировали время выдержки: 15, 30 и 60 мин. Индий хорошо заполняет паяльный зазор. Прочность соединений во всех случаях составила 20 МПа, это достаточно хороший результат для легкоплавкого припоя. Для образцов, паянных на протяжении 15 мин, наблюдался некоторый

непропай. Когда время выдержки было большим, зазор заполнялся полностью. При выдержках 15 и 30 мин керамика сохранила первоначальный красный цвет, при выдержке 60 мин происходило незначительное потемнение поверхности керамики, которое проникло вглубь материала не более чем на 0,1 мм.

То, что использование индия в качестве припоя дает лучшие результаты, чем использование свинца, является положительным фактором, поскольку от применения свинца в последнее время отказываются из-за его высокой токсичности.

Выводы

Разработаны методы металлизации и пайки BaTiO₃-керамики в вакууме при температуре 450 °С: капиллярная пропитка индия через чистый титановый порошок, свежеприготовленный термическим разложением гидрида титана. Температура 450 °С значительно ниже температуры интенсивной потери кислорода титанатом бария, что обеспечивает сохранение стехиометрического состава и, соответственно, электрофизических свойств BaTiO₃.

РЕЗЮМЕ. Була випробувана технологія капілярного просочення свинцю й індію через титановий порошок. Використано порошок, тільки що приготовлений отжигом Ti у вакуумі при 700 °С. Для свинцю температура металізації складала 500 °С, для індію — 450 °С. Також капілярним просоченням індію були отримані спаї BaTi₃-кераміки зі сталлю, міцність складала 20 МПа. У досвідах з індієм титанат барію зберіг стехіометричний склад.

1. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М. и др.* Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении. — К.: Наук. думка, 1991. — 280 с.
2. *Найдич Ю. В., Ищук Н. Ф., Журавлев В. С.* Растекание свинца по поверхности стекломатериалов с покрытием из титаносвинцового предварительно спеченного порошка // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1984. — Вып. 13. — С. 96—97.
3. А. с. 219770 СССР. Способ спаивания деталей из оптического кварцевого стекла с деталями из меди / Ю. В. Найдич // Б. И. — 1968. — № 19.
4. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.

Поступила 08.10.08

Sidorenko T. V., Durov O. V.

Retaining of barium titanate stoichiometry at metallization and soldering of BaTiO₃-ceramic in vacuum

Barium titanate have the valuable electrophysical properties but at heating in vacuum to 600 °С BaTiO₃ loses the oxygen and its properties varieties. It restricts using of standard metallization and brazing technologies for BaTiO₃-ceramic so the technology of BaTiO₃-ceramic metallization and soldering at lower temperatures was the aim of present study. Technology of capillary infiltration of indium and led through titanium powder was tested. As at prolonged storage on the air titanium powder is dirtied due to adsorption of atmosphere components the just prepared by annealing TiH in vacuum at 700 °С powder was used. For led metallization temperature was 500 °С for indium — 450 °С. Soldered joints of BaTiO₃-ceramic and steel was also obtained by capillary infiltration of indium, strength was 20 МПа. In the experiments with indium barium titanate retain its stoichiometric composition.