



УДК 621.793:666:621.315.61:537.226

© 2009

Академик НАН України Ю. В. Найдич, Т. В. Сидоренко

Пайка сегнетоэлектрической керамики в атмосфере чистого кислорода

Вперше проведені експерименти із змочування сегнетоелектричного матеріалу на базі BaTiO_3 в атмосфері чистого кисню. Розроблена технологія паяння BaTiO_3 -кераміки у повітряному середовищі та в атмосфері чистого кисню, а також спосіб нанесення покриттів з високою адгезією з використанням металічних розплавів, які містять елементи з високою спорідненістю до електрона. Розроблені технології дозволяють значно підвищити адгезійну міцність покриттів та паяних з'єднань, а також розширюють і відкривають нові можливості створення різних приладів та пристроїв.

В современной электротехнике и электронике особое место занимают функциональные керамические материалы, в состав которых входят соединения со структурой перовскита, подобные титанату бария BaTiO_3 . Они имеют достаточно широкую сферу применения при создании, например, многослойных конденсаторов, датчиков электрического поля, многих пьезо- и сегнетоэлектрических приборов (сенсоров, приводов), термисторов.

Металлические покрытия на поверхности керамики могут служить электродами конденсаторов или промежуточным слоем для соединения керамики с металлом посредством пайки [1].

Перовскитная керамика на основе титаната бария существует в двух состояниях: как сегнетоэлектрик (стехиометрическое соединение BaTiO_3) и как полупроводник (структура с дефектом по кислороду BaTiO_{3-x} , которая образуется, в частности, при отжиге сегнетоэлектрической BaTiO_3 -керамики в высоком вакууме) [2]. Полупроводниковая керамика также используется в электронике и электротехнике. Нами была разработана технология вакуумной пайки перовскитной полупроводниковой керамики (BaTiO_{3-x}) с использованием припоев, которые содержат адгезионно активный компонент, например, титан [3]. Процесс пайки осуществляется в высоком вакууме при температуре 700–1000°C и не может быть использован для соединения сегнетоэлектрической BaTiO_3 -керамики.

Титанат бария стехиометрического состава, который имеет высокие сегнето- и пьезоэлектрические свойства, может без изменений нагреваться только в среде, содержащей кислород (воздух). Для соединения таких материалов требуются специальные припои и тех-

нологические процессы. Благоприятным при этом является то обстоятельство, что кислород, растворенный в некоторых металлах, приводит к значительному увеличению степени смачивания и адгезии этих металлов к керамике. Эффект влияния кислорода на смачиваемость, а также на поверхностное и межфазное натяжение металлических расплавов исследовался ранее в работах Ю. В. Найдича и В. Н. Еременко [4, 5]. Было показано, что кислород активно повышает адгезию Cu, Ag, Ni и некоторых других металлов к ионным соединениям, например, к оксидам. Особенно интересна система Ag–Cu–O. Нами было высказано предположение, что “кислородная” технология будет работать и для сегнетоэлектрического титаната бария.

Адгезионно активное действие кислорода, согласно [6], объясняется тем, что добавление в жидкий металл какого-либо металлоида, имеющего достаточное сродство к электрону, оттягивает электроны от атомов металла. Последние превращаются в положительные ионы, которые связываются с анионами твердой фазы, что приводит к смачиваемости ионного кристалла металлическим расплавом.

Таким образом, целью настоящей работы было изучение смачивания керамических сегнетоэлектрических материалов на основе BaTiO₃, а также разработка припойных составов и технологических режимов получения паяных соединений BaTiO₃-керамики между собой и с металлами, создание адгезионно-прочного металлического покрытия на поверхности сегнетоэлектрической перовскитной керамики. В качестве основы для припоев использовались сплавы системы Ag–Cu–O.

Материалы и методы эксперимента. Образцы керамики на основе титаната бария были специально изготовлены методом твердофазного синтеза в лаборатории М. Д. Глинчук (Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины). Диски из BaTiO₃-керамики, которые использовались в экспериментах, имели диаметр 20 мм и толщину 3 мм. Пористость образцов составляла не более 3,5%. Подложки BaTiO₃ были отшлифованы и отполированы. Шероховатость поверхности составляла $R_a = 0,02$. Изучение смачивания BaTiO₃-керамики проводилось методом формы сидящей капли.

Эксперименты и технологические процессы проводились как в воздушной среде, так и в атмосфере чистого кислорода. Для этого была создана специальная установка, в которой опыты велись в режиме проточного кислорода с небольшим противодавлением. Температура эксперимента составляла 980–1050–1100 °С. Используемый кислород был технической чистоты (предполагалось, что небольшие примеси азота и некоторых других элементов не скажутся существенно на результатах).

Экспериментальные результаты. Данные относительно краевого угла смачивания (θ) BaTiO₃-керамики представлены на рис. 1.

При 980 °С в условиях вакуума для чистого серебра краевой угол смачивания составляет ~ 130°, для серебра в среде воздуха — 96°, а в газовой среде, состоящей из чистого кислорода — 75°. Добавление меди в серебро (~ 10% (ат.)) приводит к значительному падению краевого угла смачивания до 45–47° (для воздушной среды) и почти полного растекания сплава ($\theta \approx 7$ –10°) в среде чистого кислорода. Повышение температуры интенсифицирует процесс смачивания — краевой угол уменьшается до 25–30° для воздушной среды (при 10% (ат.) меди в расплаве серебра). Для чистого кислорода полное растекание при этом может быть достигнуто уже при содержании меди 6–7% (ат.).

Причины большой капиллярной активности сплавов в среде чистого кислорода заключаются в большой равновесной концентрации кислорода в расплаве при большем его парциальном давлении в окружающей среде. Парциальное давление кислорода в воздухе состав-

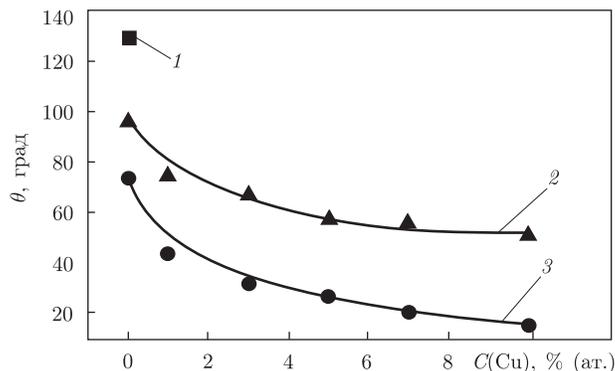


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания (θ) ВаТiО₃-керамики расплавами системы Ag–Cu–O от концентрации меди при 980 °С: 1 — расплав чистого серебра в вакууме; 2 — расплав системы Ag–Cu (воздушная среда); 3 — расплав системы Ag–Cu (чистый кислород)

ляет 0,21 атм, парциальное давление чистого кислорода — 1 атм. В соответствии с законом Сивертса, концентрация кислорода, растворенного в расплаве серебра на воздухе, равна:

$$[\text{O}]_{\text{воздух}}^{\text{Ag}} = k\sqrt{0,21}. \quad (1)$$

В атмосфере чистого кислорода эта величина составляет:

$$[\text{O}]_{\text{чистый кислород}}^{\text{Ag}} = k\sqrt{1}. \quad (2)$$

Зная, что растворимость кислорода в серебре на воздухе при 980 °С составляет 10,5 см³/г Ag, можно рассчитать, что в атмосфере чистого кислорода она будет в 2,2 раза больше, т. е. равна ~ 22,9 см³/г Ag.

Таким образом, и в воздушной среде, и особенно в атмосфере чистого кислорода может быть осуществлен процесс соединения — пайки сегнетоэлектрической ВаТiО₃-керамики.

В сочетании керамика — керамика был использован припой состава Ag + 10 ÷ 15% Cu для воздушной среды и припой Ag + 3 ÷ 5% Cu для среды чистого кислорода.

При необходимости соединять сегнетоэлектрическую керамику с металлом в качестве последнего следует использовать, как показала практика, платину, дающую прочные однородные паяные швы.

Был разработан вариант нанесения серебряно-медного покрытия с последующим припайванием к нему платинового проводящего электрода. В качестве электрода может быть успешно использована серебряная проволока. Такие соединения также получены.

Прочность паяных соединений определялась на отрыв и сдвиг. Известно, что эти величины очень зависят от прочности самой керамики. Прочность полученных нами паяных образцов составляет от 20 до 50 МПа. Эти значения могут быть повышены за счет использования вакуумноплотной керамики (для плотной керамики из Al₂O₃ может быть достигнута прочность ~ 100 МПа). Отметим, что прочность паяных соединений часто не является критической характеристикой контакта перовскитная керамика — металлический расплав, поскольку в практическом применении устройств на основе сегнетоэлектрических материалов механические нагрузки не столь значительны.

Важной задачей является нанесение тонкого металлического покрытия на сегнетоэлектрическую керамику (например, прослойки конденсатора). Однако при этом требуется

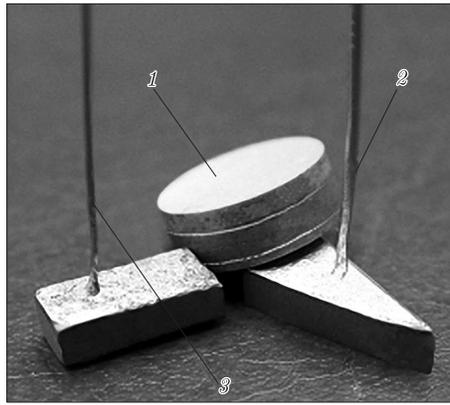


Рис. 2. Образцы сегнетоэлектрической BaTiO₃-керамики, паянные и металлизированные с использованием “металл-кислородной” технологии:

1 — соединение керамика — керамика; 2 — соединение платиновая проволока — керамика; 3 — соединение серебряная проволока — керамика

высокое смачивание металлом поверхности керамики. Теоретически для получения непрерывной пленки из жидкого металла необходимо, чтобы коэффициент растекания ($K = W_A - W_K$, где W_A — работа адгезии, W_K — работа когезии) был положительным. Это может быть реализовано для случая использования в качестве атмосферы эксперимента чистого кислорода.

С помощью “металл-кислородной” технологии были получены паяные соединения сегнетоэлектрической BaTiO₃-керамики между собой и с металлическими электродами (рис. 2).

Таким образом, проведено исследование смачивания и адгезии перовскитной сегнетоэлектрической керамики на основе титаната бария с сохранением его стехиометрического состава. Впервые исследовано смачивание BaTiO₃ в атмосфере чистого кислорода. Использование кислородной среды при давлении в 1 атм интенсифицирует капиллярные свойства расплавов системы Ag—Cu—O, уменьшает краевые углы смачивания вплоть до полного растекания при содержании 7–10% (ат.) меди в сплаве.

На основе полученных данных разработана “металл-кислородная” технология пайки и металлизации BaTiO₃-керамики и атмосфере чистого кислорода.

1. Рубашов А. М., Бердов Г. И., Гаврилов Н. В. и др. Термостойкие диэлектрики и их спаи с металлами в новой технике. — Москва: Атомиздат, 1980. — 246 с.
2. Бурсиан Е. В. Нелинейный кристалл (титанат бария). — Москва: Наука, 1974. — 296 с.
3. Найдич Ю. В., Сидоренко Т. В., Дуров А. В. Процессы металлизации и пайки перовскитной керамики на основе титаната бария // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2007. — Вып. 40. — С. 63–69.
4. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Носонович А. А. Поверхностная активность кислорода в системе медь — кислород // Журн. физ. химии. — 1960. — **34**, № 5. — С. 1018–1021.
5. Еременко В. Н., Найдич Ю. В. Поверхностная активность кислорода в системе серебро — кислород // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. — 1961. — № 5. — С. 100–103.
6. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — Киев: Наук. думка, 1972. — 196 с.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 07.11.2008

The brazing of ferroelectric ceramics in pure oxygen atmosphere

For the first time, the wetting experiments in pure oxygen atmosphere for a ferroelectric material on the BaTiO₃ basis are carried out. The brazing technology in air and in pure oxygen for ferroelectric ceramic materials on the basis of BaTiO₃ between themselves and with metals and a method of plating of a coating with high adhesion using metal melts which contain elements with high affinity to electrons are developed. These technologies allow one to increase considerably the adhesive strength of a coating and brazed connections and open new opportunities for the creation of various devices.