
Р а з д е л Ш

ПАЙКА. АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ. АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.793:666:621.315.61:537.226

Ю. В. Найдич, Т. В. Сидоренко, А. В. Дуров*

ПРОЦЕССЫ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И ПАЙКИ ПЕРОВСКИТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

Разработана технология пайки керамических материалов на основе BaTiO_3 между собою и с металлами, а также способ нанесения покрытий с высокой адгезией как для сегнето-электрического титаната бария с использованием металлических расплавов, которые содержат элементы с высоким сродством к электрону (пайка в атмосфере воздуха), так и для полупроводникового BaTiO_3 с добавлением химически активных переходных металлов (пайка в условиях вакуума). Разработанные технологии позволяют значительно увеличить адгезионную прочность покрытий и паяных соединений, что открывает новые возможности создания различных приборов: малагабаритных конденсаторов с высокой емкостью, пьезо- и электрострикционных модулей, акустических устройств, термисторов и т. д.

Введение

Для соединения металла и керамики в узлах различных приборов широко используются металлические покрытия на керамике. Такие покрытия служат мостом между керамической и металлической частями узла или детали. Одним из способов получения покрытий является процесс металлизации — нанесение адгезионно-прочного металлического слоя из паст вжиганием. Металлические покрытия на поверхности керамики могут служить электродами конденсаторов или промежуточным слоем для соединения керамики с металлом посредством пайки [1]. В дальнейшем металлизированную керамику можно паять с металлом [2] или с неметаллическим материалом. Таким образом, пайка, как процесс получения неразъемного соединения материалов в твердом состоянии расплав-

* Ю. В. Найдич — академик, доктор технических наук, профессор, зав. отделом, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины; Т. В. Сидоренко — младший научный сотрудник, там же; А. В. Дуров — кандидат химических наук, научный сотрудник, там же.

© Ю. В. Найдич, Т. В. Сидоренко, А. В. Дуров, 2007

ленным припоем с его последующей кристаллизацией [3], давно и успешно применяется в современной технике.

Перовскитная керамика на основе титаната бария существует в двух состояниях: как сегнетоэлектрик (BaTiO_3 стехиометрического состава) и как полупроводник (структура с дефектом по кислороду BaTiO_{3-x}). Для рационального функционирования подобных керамических материалов необходимо обеспечить механически прочный и электрически совершенный контакт между керамикой и металлическим расплавом, получить герметичные соединения, выдерживающие комплекс эксплуатационных нагрузок [4].

В данной работе планировалось провести исследования процессов металлизации и пайки BaTiO_3 -керамики при различных условиях: в вакууме и в воздушной среде. Известно, что нагревание в бескислородной газовой среде — в высоком вакууме или в инертной среде (гелий, аргон) — приводит к потере титанатом бария части кислорода и к переходу этого соединения в полупроводниковое состояние [5]. Именно в таких условиях (чаще в высоком вакууме) проводятся эксперименты и технические операции по смачиванию и пайке металлическими расплавами твердых тел. Титанат бария стехиометрического состава, который имеет высокие сегнето- и пьезоэлектрические свойства, может без изменений характеристик нагреваться только в кислородной (воздушной) среде. В этом случае для пайки можно использовать только благородные металлы.

Нанесение металлических проводящих покрытий, которые имеют достаточно высокую адгезию и гомогенность, является важным аспектом в применении BaTiO_3 -керамики. Научные основы, а также технологические процедуры нанесения таких покрытий еще недостаточно исследованы. В литературе информация относительно перовскитной керамики довольно ограничена. В частности, пригодность припоев на основе системы Ag—CuO для пайки перовскитной магнийниобатной керамики $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$ описана в работе [6], хотя эта система была детально исследована еще в ранних работах [7—9] для оксидных материалов (Al_2O_3 , MgO). Нами было высказано предположение, что эта система будет работать и для сегнетоэлектрического титаната бария.

Наиболее плотный контакт обеспечивается при растекании жидкости по твердой поверхности, поэтому металлизация жидким металлом является перспективным методом. Однако при нанесении покрытий с использованием металлического расплава требуется высокое смачивание таким металлом поверхности керамики. Теоретически для получения непрерывной пленки из жидкого металла необходимо, чтобы коэффициент растекания ($K = W_A - W_K$) был положительным (W_A — работа адгезии, W_K — работа когезии). Большинство же чистых металлов (медь, серебро, олово и др.) плохо адгезируют к поверхности BaTiO_3 -керамики. Как показали данные по смачиванию, представленные в работе [10], в жидком состоянии чистые металлы не смачивают BaTiO_3 , коэффициент растекания для таких контактных пар отрицателен.

Кроме того, основным требованием к материалам, соединяемым пайкой, является соответствие их коэффициентов термического расширения, поскольку напряжения, вызванные рассогласованием термических напря-

жений, могут очень значительно снизить прочность соединений (в частности, КТР для BaTiO_3 составляет $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, в то время как КТР металлов — в среднем $\sim (10—15) \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$).

Таким образом, цель настоящей работы — создание адгезионно-прочного металлического покрытия на поверхности как полупроводниковой, так и сегнетоэлектрической перовскитной барийтитанатовой керамики, а также получение паяных соединений керамических материалов на основе BaTiO_3 между собою и с металлами.

Методика и объекты экспериментов

Эксперименты по металлизации и пайке полупроводниковой BaTiO_3 -керамики проводили в вакууме $(3—5) \cdot 10^{-3}$ Па. Керамика на основе титаната бария была специально изготовлена методом твердофазного синтеза, который проведен Е. П. Гармаш в лаборатории М. Д. Глинчук (Институт проблем материаловедения им. И. Н. Фрацевича НАН Украины). Керамические диски BaTiO_3 , которые использовались в экспериментах, имели диаметр 20 и толщину ~ 3 мм. Пористость образцов составляла не более 3,5%. Подложки BaTiO_3 были отшлифованы с помощью алмазной пасты 0,5 мкм. Шероховатость поверхности керамики составляла в среднем $R_a = 0,021$.

Часть образцов сегнетоэлектрического BaTiO_3 отжигали в вакууме при ~ 1200 °С. При этом, как отмечалось ранее, диэлектрический сегнетоэлектрический титанат бария теряет кислород и приобретает свойства полупроводника. Исследовали как отожженные, так и неотожженные образцы.

Титанат бария стехиометрического состава представляет собою сегнетоэлектрический материал с высокой диэлектрической проницаемостью (диэлектрическая постоянная составляет порядка 6000). Полупроводниковая BaTiO_3 -керамика нестехиометрического состава, обедненная кислородом, имеет удельное сопротивление ~ 300 Ом·см. Измерение электросопротивления проведено в лаборатории Г. В. Лашкарева (Институт проблем материаловедения им. И. Н. Фрацевича НАН Украины).

В данной работе пайку полупроводниковой BaTiO_3 -керамики в вакууме проводили с использованием системы индий—титан. При заполнении паяльного зазора требовалось обеспечить высокую адгезию припоя к керамике. Поэтому в качестве порошкового наполнителя был выбран титан, который, растворяясь в припое, должен был повысить его адгезионную активность.

Для введения титана использовали его гидрид TiH. Это вещество разлагается при температуре около 700 °С с выделением водорода и образованием мелкодисперсного высокоактивного титанового порошка. Был проведен предварительный опыт по смачиванию поверхности BaTiO_3 -керамики, покрытой титановым порошком, расплавом индия (температура плавления — 156 °С). Для этого на поверхность керамической подложки нанесли слой гидрида титана в виде суспензии порошка TiH в органическом растворителе, сверху расположили кусочек индия и нагрели до температуры 700 °С.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено, что для получения качественного соединения необходима высокая адгезия металлических расплавов к поверхности ВаТiO₃-керамики. В ранних исследованиях Найдича и Еременко было показано, что кислород активно повышает адгезию Cu, Ag, Ni и некоторых других металлов к ионным соединениям, например к оксидам [7—9]. Детально изучены системы Cu—O—Al₂O₃, Cu—O—MgO, Ni—O—Al₂O₃, Ag—O—Al₂O₃, Ag—Cu—O—Al₂O₃. Особенно интересна система Ag—Cu—O.

Однако в экспериментах по смачиванию на воздухе не удалось достигнуть достаточного для пайки смачивания сегнетоэлектрической ВаТiO₃-керамики сплавами системы Ag—Cu—O. Минимальный краевой угол смачивания составил 47 град, в то время как для удовлетворительного заполнения зазора между соединяемыми поверхностями он должен быть не выше 40 град [11]. Этого недостаточно для получения сплошного покрытия. Действительно, когда смесь порошков серебра и меди нанесли на поверхность ВаТiO₃-керамики и отожгли на воздухе при 970 °С, металл после полного плавления собрался в капли, то есть происходило оттекание жидкости до достижения равновесного краевого угла смачивания

Для увеличения капиллярности в системе и предотвращения собирания расплава при металлизации поверхности керамики нами использовались два метода:

1) нагревание предварительно нанесенной смеси порошков серебра и меди до температуры между солидусом и ликвидусом сплава в тройной системе Ag—Cu—O;

2) введение в сплав наполнителя, который хорошо смачивается серебром. Поскольку большинство металлов на воздухе окисляются и в качестве такого наполнителя могут быть использованы только благородные металлы, нами для этих целей была выбрана платина.

Оксид меди наносили на керамику в виде порошка и отжигали на воздухе при 1080 °С для формирования сплошного слоя. Затем наносили смесь порошков серебра и платины и отжигали при 970 °С. При этих условиях в системе присутствуют металлический расплав и твердый металл (платина) в высокодисперсном состоянии, благодаря чему действительно сохраняется однородность покрытия (рис. 1, а). Данное явление аналогично спеканию обычной силикатной керамики, которое тоже происходит с участием жидкой и твердой фаз.

С помощью металл-кислородной технологии были получены паяные соединения сегнетоэлектрической барийтитанатовой керамики между собой и с металлическими электродами (рис. 2). Для предварительно отожженной полупроводниковой барийтитанатовой керамики опробована технология металлизации в вакууме расплавами, содержащими химически активный элемент — титан (рис. 3).

Как отмечалось ранее, ВаТiO₃-керамика и металлы имеют значительную разницу в значениях КТР. Исходя из этого, целесообразно использование пластичных сплавов на основе индия или свинца в качестве припоев для металлизации и пайки подобной керамики. Легкоплавкий индий непосредственно после плавления и до температуры 600 °С не

Рис. 1. Образцы сегнетоэлектрической BaTiO_3 -керамики, металлизированные с использованием металл-кислородной технологии: покрытие смесью порошков Ag—Cu—O—Pt (*a*) и Ag—Cu—O (*б*)

Fig. 1. The metallized samples of ferroelectric BaTiO_3 -ceramics by metal-oxygen technology: plating by Ag—Cu—O—Pt powders mix (*a*) and Ag—Cu—O (*б*)

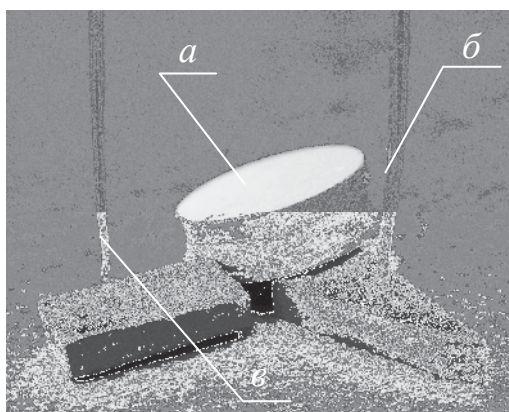
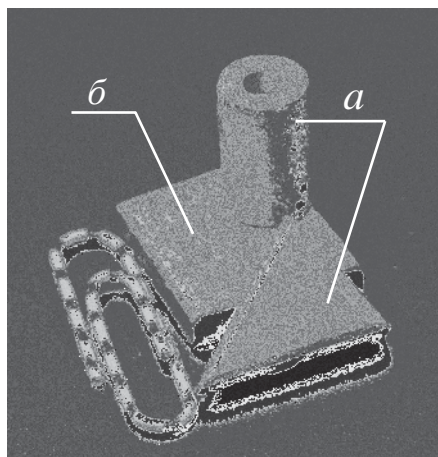


Рис. 2. Пайка с использованием металл-кислородной технологии: *a* — соединение керамика—керамика; *б* — соединение платиновая проволока—керамика; *в* — соединение серебряная проволока—керамика

Fig. 2. Brazing of by metal-oxygen technology: *a* — ceramic—ceramic joining; *б* — platinum wire—ceramic joining; *в* — silver wire—ceramic joining

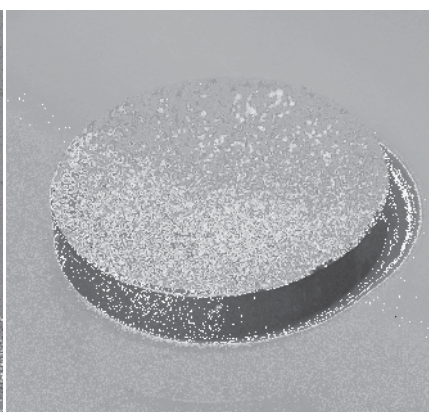


Рис. 3. Образец полупроводниковой BaTiO_3 -керамики, металлизированный с использованием пасты Ag—Cu—Pb—Ti

Fig. 3. The metallized sample of ferroelectric BaTiO_3 -ceramics by Ag—Cu—Pb—Ti paste

смачивает слой титанового порошка, но после достижения $600\text{ }^\circ\text{C}$ расплав пропитывает слой титанового наполнителя и распространяется по всей поверхности, покрытой порошком. Очевидно, для смачивания титана индием необходима высокотемпературная активация поверхности титана. Поэтому пайка керамики сплавами или смесью порошков легкоплавких металлов с титаном затруднена, поскольку расплавленный припой выдавливается из паяльного зазора до того, как нагреется до температуры,

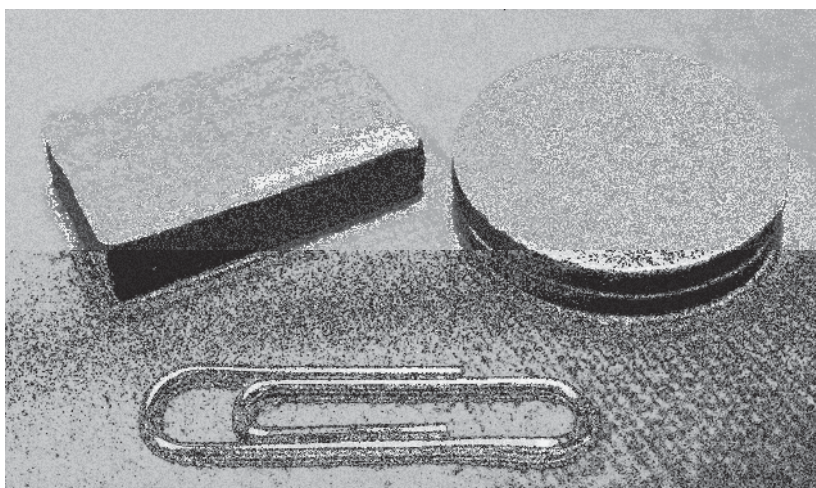


Рис. 4. Металлизация и пайка в вакууме полупроводниковой BaTiO₃-керамики с использованием системы In—Ti

Fig. 4. Metallization and brazing in vacuum of semiconducting BaTiO₃-ceramics by In—Ti system

при которой он приобретает достаточную активность для смачивания керамики. Пайка капиллярной пропиткой позволяет решить данную проблему, так как при такой технологии соединения заполнение паяльного зазора припоем происходит при температуре 600 °С и выше, когда титан хорошо растворяется в расплавленном припое, в результате чего припой смачивает BaTiO₃-керамику. Паяные и металлизированные в вакууме образцы керамики представлены на рис. 4. Пайку осуществляли в вакууме при температуре 700 °С в течение 15 мин, после чего измеряли прочность соединений при сдвиге. Для соединений, паянных пропиткой индия через титан, прочность составила 18 МПа.

Выводы

Для металлизации и пайки в воздушной атмосфере диэлектрической сегнетоэлектрической BaTiO₃-керамики успешно опробована металл-кислородная технология. Полученное однородное покрытие на керамике имеет толщину порядка нескольких сотых долей миллиметра (толщина покрытия зависит от толщины нанесенного слоя порошка).

Разработана технология пайки и нанесения металлических покрытий на основе систем, содержащих адгезионно-активный элемент — титан (Ag—Cu—Pb—Ti, In—Ti, Pb—Ti), для полупроводниковой BaTiO₃-керамики.

РЕЗЮМЕ: Розроблено технологію паяння керамічних матеріалів на основі BaTiO₃ між собою та з металами, а також спосіб нанесення покриттів з високою адгезією як для сегнетоелектричного титанату барію з використанням металічних розплавів, що містять елементи з високою

спорідненістю до електрону (паяння в атмосфері повітря), так і для напівпровідникового BaTiO_3 з додаванням хімічно активних перехідних металів (паяння в умовах вакууму). Розроблені технології дозволяють значно збільшити адгезійну міцність покриттів та паяних з'єднань, що відкриває нові можливості створення різних приладів: малогабаритних конденсаторів з високою ємністю, п'єзо- та електрострикційних модулів, акустичних пристроїв, термістрів тощо.

1. Рубашов А. М., Бердов Г. И., Гаврилов Н. В. и др. Термостойкие диэлектрики и их спаи с металлами в новой технике. — М.: Атомиздат, 1980. — 246 с.
2. Керамика и ее спаи с металлами в технике. — М.: Атомиздат, 1969. — 230 с.
3. Большой энциклопедический словарь. — М.: Сов. энциклопедия, 1988. — 847 с.
4. Найдич Ю. В., Лавриненко И. А., Колесниченко Г. А., Журавлев В. С. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении. — К.: Наук. думка, 1991. — 280 с.
5. Бурсиан Е. В. Нелинейный кристалл (титанат бария). — М.: Наука, 1974. — 296 с.
6. Erskine K. M., Meier A. M., Pilgrim S. M. Brazing perovskite ceramics with silver/copper oxide braze alloys // J. of Mater. Sci. — 2002. — **37**. — P. 1705.
7. Еременко В. Н., Найдич Ю. В. Смачивание поверхностей окислов растворами металл—кислород // Электроника. — 1959. — **4**. — С. 136.
8. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Носонович А. А. Поверхностная активность кислорода в системе медь—кислород // Журн. физ. химии. — 1960. — XXXIV, № 5. — С. 1018.
9. А. с. 149020 СССР, МКИ 49 Н 25. Способ пайки керамических деталей / Найдич Ю. В., Еременко В. Н. // Б. И. — 1962. — № 4.
10. Найдич Ю. В., Сидоренко Т. В., Подуянская В. В. и др. Смачивание сегнетоэлектрической BaTiO_3 -керамики различными металлами и некоторыми сплавами // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2006. — № 39. — С. 22—27.
11. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.

Поступила 08.10.07

Naidich Yu. V., Sidorenko T. V., Durov O. V.

Brazing and metallization processes of barium titanate perovskite ceramics

The brazing technology for ceramic materials on the basis of BaTiO_3 between itself and with metals, and also a method of plating of coating with high adhesion both for ferroelectric barium titanate using metal melts which contain elements with high affinity to electron (the brazing in the air atmosphere), and for semiconducting BaTiO_3 with addition of chemically active transitive metals (in the vacuum conditions) is developed. The developed technologies allow to increase considerably adhesive strength of coating and brazing connections, and also expand and open new opportunities of creation of various devices: small-sized condensers with high capacity, piezoelectric and electrostrictive modules, acoustic devices, thermistors, etc.