

А. В. Дуров, Т. В. Сидоренко *

**ВЛИЯНИЕ ПРОПУСКАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА
НА СМАЧИВАНИЕ ZrO₂-КЕРАМИКИ МЕТАЛЛАМИ В ВАКУУМЕ**

Исследовано влияние пропускания электрического тока на смачивание ZrO₂-керамики медью, никелем, сплавом никель-хром. Установлено, что при воздействии электрического тока смачивание ZrO₂ металлами улучшается вследствие растворения компонентов керамики в расплаве. Получены паяные соединения ZrO₂-керамики и металла с помощью пропускания тока.

Ключевые слова: смачивание, диоксид циркония, высокотемпературная проводимость, пайка, вакуум.

Введение

Исследование смачивания оксидных материалов металлами представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Роль состава расплава, температуры, среды в процессах смачивания и контактного взаимодействия для систем твердый оксид — металл изучены достаточно подробно [1—3], а влияние пропускания электрического тока через межфазную поверхность при высоких температурах до сих пор мало исследовалось. Можно отметить работы [4—6]: в [4] ток использовался для пайки ZrO₂-керамики алюминием, в [5] изучалось смачивание ZrO₂ медью при пропускании тока, хотя существенного влияния не наблюдалось (что может быть связано с условиями эксперимента), в [6] исследовалась система серебро—медь—кислород — диоксид циркония на воздухе, обнаружено изменение смачивания вследствие электролиза оксида меди на катоде. В данном исследовании предполагается изучить смачивание диоксида циркония различными металлическими расплавами в вакууме при пропускании тока через границу раздела фаз.

Материалы и методы исследований

Использованы керамика на основе ZrO₂, частично стабилизированного 3,5% (ат.) Y₂O₃, в виде пластин толщиной 1,5 мм и брусочков 5×5×3 мм, а также металлы (медь, никель) высокой чистоты, сплав нихром-20 (Ni—20Cr) высокой чистоты. В качестве вспомогательных материалов применены молибден (проволока толщиной 0,5 и 1,2 мм, пластины толщиной 0,2 мм), диски и стержни из Al₂O₃ (сапфировые либо керамические) толщиной 1,2 мм или 2,2 мм. Исследования проводили в вакууме 5·10⁻³ Па.

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

© А. В. Дуров, Т. В. Сидоренко, 2016

Экспериментальный образец состоит из двух пластин (либо обе из ZrO_2 -керамики, либо одна из ZrO_2 -керамики, вторая из молибдена) между которыми установлены распорки (рис. 1). В опытах с медью или ее сплавами между токоподводом и ZrO_2 -керамикой вставлена медная фольга для улучшения контакта. Подвод напряжения к ZrO_2 -керамике обеспечивался молибденовыми пластинами с присоединенными выводами из 0,5 мм молибденовой проволоки. Токоподводы крепились к керамике или распоркам с помощью скобы из 1,2 мм молибденовой проволоки. В зазоре между пластинами располагали навеску исследуемого металла. Опытный образец помещали в вакуумную печь, после чего токоподводы присоединяли к проводам, выходящим вне вакуумной камеры.

Образцы нагревали и при достижении температуры 1100 °С на токоподводы подавали постоянный ток. Капля расплава фотографировалась через окно с помощью цифрового фотоаппарата. В качестве металлических частей паянных соединений использовали молибденовые брусочки 10×8×3 мм и диски из жаростойкой стали диаметром 10 мм и толщиной 4 мм.

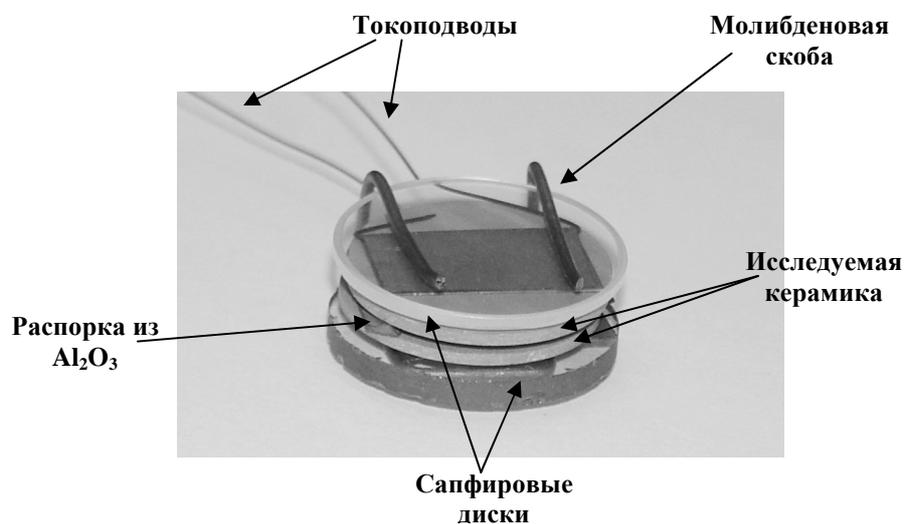


Рис. 1. Экспериментальный образец

Fig. 1. Experimental sample

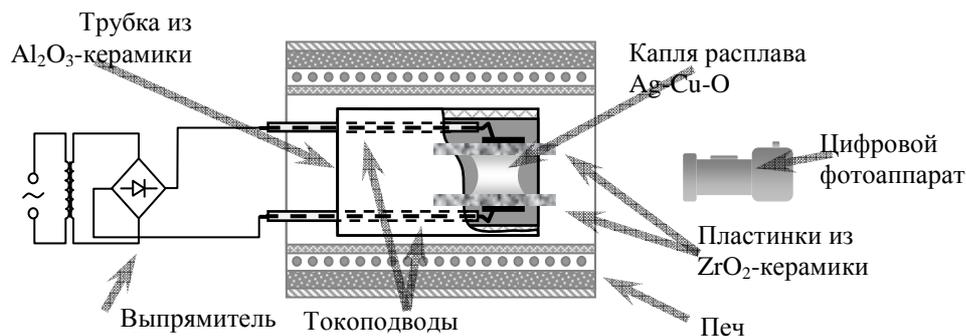


Рис. 2. Схема эксперимента

Fig. 2. The scheme of the experiment

Результаты и обсуждение

В экспериментах капля меди располагалась между пластинами ZrO_2 -керамики. Пропускание тока достаточно быстро приводило к растеканию меди по поверхности обеих пластин (рис. 3), причем краевые углы смачивания были очень близки. Для силы тока 1 А в течение пяти минут достигалось практически полное растекание капли по поверхности обеих пластин (рис. 3, в). Увеличение силы тока ускоряло растекание. Кинетика данного процесса представлена на рис. 4.

Наблюдаемым эффектам можно дать следующее объяснение: при подключении положительного электрода (анода) к ZrO_2 -керамике кислородные анионы движутся от межфазной поверхности ZrO_2 — медь вглубь оксида. В результате ZrO_2 в зоне контакта с медной каплей обедняется кислородом, то есть, происходит восстановление циркония из ZrO_2 . Избыточный цирконий растворяется в меди и, являясь адгезионно-активным элементом, улучшает смачивание расплавом керамики, в том числе и пластины, к которой подключен отрицательный электрод (катодной). В случае расположения капли между ZrO_2 и молибденом, и подключения отрицательного электрода к керамике, происходит движение

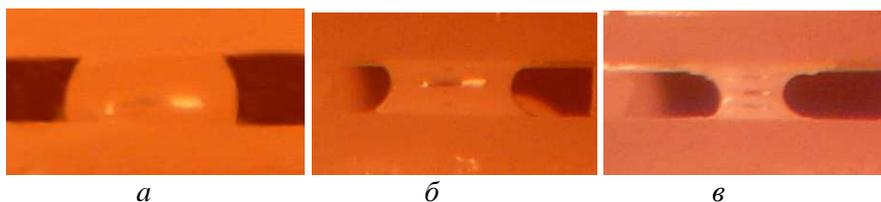


Рис. 3. Капля меди между пластинами ZrO_2 -керамики в эксперименте по пропусканию тока через межфазную границу: а — без пропускания тока; б — 1 А, 1 мин; в — 1 А, 5 мин

Fig. 3. Copper drop between ZrO_2 -ceramic plates in experiment for current passing through the interface: а — without current pass; б — 1 А, 1 min; в — 1 А, 5 min

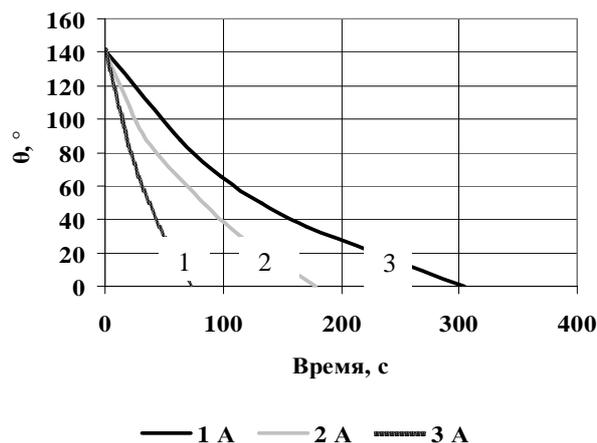


Рис. 4. Кинетика растекания расплава меди по поверхности ZrO_2 -керамики при пропускании электрического тока через межфазную границу для различных сил тока: 1 — 3 А; 2 — 2 А; 3 — 1 А

Fig. 4. The kinetic of copper melt spreading on ZrO_2 -ceramic surface at electric current passing through the interface for different amperage: 1 — 3 А; 2 — 2 А; 3 — 1 А

кислорода вглубь меди, чем объясняется образование пузырей и некоторое улучшение смачивания (кислород также является адгезионно-активным элементом).

Исследовались растекание капель никеля и сплава нихром-20, расположенных между пластинами из ZrO_2 -керамики, при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$. В обоих случаях растекание происходило в течение около 10 секунд, после чего капля разделялась. Очевидно, это связано с более высокой, чем для меди, температурой эксперимента, поскольку с нагреванием не только ускоряются диффузионные и химические процессы, но и существенно растет проводимость ZrO_2 -керамики.

Из капли меди, застывшей между пластинами из ZrO_2 -керамики, был изготовлен шлиф. Микрофотографии зон контакта керамики и металла представлены на рис. 5.

Можно отметить, что для катодной пластины переходный слой значительно более развит, чем для анодной. Очевидно, это связано с окислением циркония: поскольку на аноде имел место недостаток кислорода, то окисленный цирконий присутствует в меньших количествах.

Результаты экспериментов были использованы для пайки ZrO_2 -керамики к металлу — молибдену и жаростойкой стали. В качестве припоя использовали нихром, поскольку в экспериментах по смачиванию он быстро растекался по поверхности ZrO_2 -керамики при пропускании тока. Между керамической и металлической деталью располагали пластинку из нихром-20, затем подсоединяли электроды с помощью

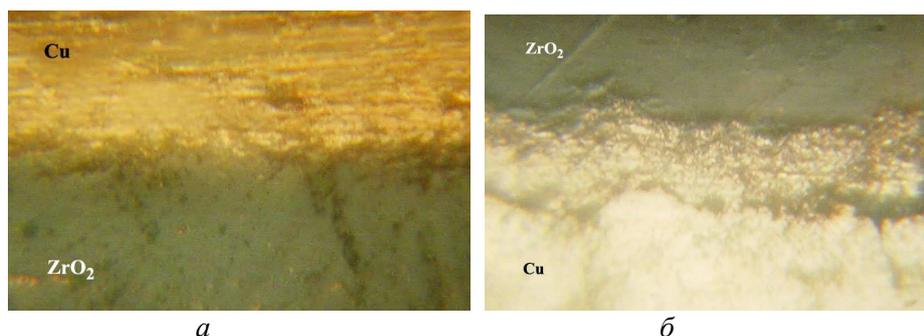


Рис. 5. Микроструктуры контактных зон ZrO_2 — металл для капли меди, застывшей между пластинами из ZrO_2 -керамики после экспериментов по пропусканию тока через межфазную границу (5 мин, 3 А): *a* — для анода, *б* — для катода ($\times 1000$)

Fig. 5. Microstructures of the contact zones ZrO_2 — metal for the copper drop solidified between the ZrO_2 -ceramic plates after the experiment for pass of current through the interface (5 min, 3 A): *a* — for anode, *б* — for catode ($\times 1000$)

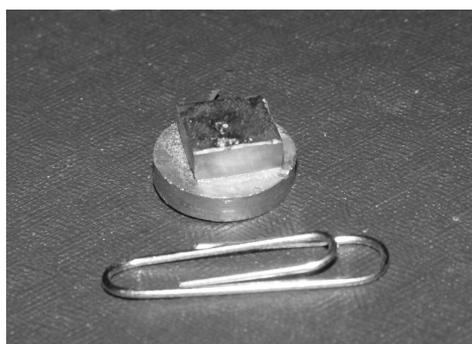


Рис. 6. Соединение ZrO_2 -керамики и жаростойкой стали, паяное припоем нихром-20 с помощью пропускания тока

Fig. 6. Joint of ZrO_2 -ceramic and heat-resistant steel brazed by the nichrom-20 filler using the current pass

молибденовой скобы. Образцы нагревали в вакууме, напряжение на токоподводы подавали до плавления припоя. Время выдержки после плавления составляло менее одной минуты, поскольку растекание происходило очень быстро.

Получены паяные соединения ZrO_2 -керамики с жаростойкой сталью (рис. 6) и молибденом. Измерена прочность соединений на сдвиг, она составила от 133 до 176 МПа для соединений с молибденом и от 102 до 139 МПа для соединений со сталью. Разрушение происходило по керамике, возможно пропускание тока существенно снижает прочность ZrO_2 -керамики.

Выводы

Пропускание тока через межфазную границу существенно улучшает смачивание ZrO₂-керамики металлами (медью, никелем, нихромом) благодаря растворению компонентов керамики в сплаве. Данное явление может быть использовано для пайки керамики.

РЕЗЮМЕ: Досліджено вплив пропускання електричного струму на змочування ZrO₂-кераміки міддю, нікелем, сплавом нікель-хром. Встановлено, що при дії електричного струму змочування ZrO₂ металами поліпшується внаслідок розчинення компонентів кераміки в розплаві. Отримано паяні з'єднання ZrO₂-кераміки і металу за допомогою пропускання струму.

Ключові слова: змочування, діоксид цирконію, високотемпературна провідність, паяння, вакуум.

1. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — Киев : Наук. думка, 1972. — 196 с.
2. *Saiz E.* High-temperature wetting and the work of adhesion in metal—oxide systems / E. Saiz, R. M. Cannon, A. P. Tomsia // *Annual Rev. Mat. Res.* — 2008. — **38**. — P. 197—226.
3. *Peden C.* Metal—metal-oxide interfaces: a surface science approach to the study of adhesion / C. Peden, K. B. Kidd, N. D. Shinn // *J. Vacuum Sci. Technol.* — 1991. — **9**. — P. 1518—1524.
4. *Nogi Kiyoshi.* Effect of applying a DC-voltage on the reaction at the Al—ZrO₂ interface / [Nogi Kiyoshi, Hiroyuki Takeda, Masao Komatsu, et al.] // *J. Japan Inst. Met.* — 1991. — **55**, No. 11. — P. 1269—1273.
5. *Nogi Kiyoshi.* Effect of applying a DC-voltage on the wettability of zirconia by liquid copper and on copper-zirconia joining // *Materials Transactions.* — 1990. — **31**, No. 1. — P. 83—90.
6. *Durov O.* Effect of electric current passing through the interface on the wetting of ZrO₂ ceramics with silver—copper—oxygen melt in air // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* — 2015. — **54**, No. 3, 4. — P. 201—203.

Поступила 15.11.16

Durov O. V., Sydorenko T. V.

Influence of electric current pass on the wetting of ZrO₂ ceramics with metals in vacuum

The effect of electric current pass on the wetting of ZrO₂ ceramics with copper, nickel, nickel-chromium alloy was studied. It was found that when the electric current is applied, the wetting of ZrO₂ with metals is improved due to the dissolution of the ceramic components in the melt. Brazed joints of ZrO₂-ceramics and metals were obtained by current pass.

Keywords: wetting, zirconia, high temperature conductivity, brazing, vacuum.