

В. В. Полуянська, Т. В. Сидоренко, Ю. В. Найдіч*

ЗМОЧУВАННЯ У ВАКУУМІ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ SiO₂ КРЕМНІЙВМІЩУЮЧИМИ СПЛАВАМИ

Методом лежачої краплі у вакуумі вивчено змочування діоксиду кремнію розплавами, що містять кремній: Au—Si, Cu—Si, Ni—Si, Pd—Si, Ge—Si. Отримано концентраційні та температурні залежності крайових кутів змочування в цих системах. Показано, що додавання кремнію в інактивний розплав спричиняє зниження крайових кутів змочування від 120—150 град для чистих металів, які є основою сплавів, до 70—90 град при концентрації кремнію в розплаві близько 30—60% (ат.). Адгезійна активність кремнію (неперехідний елемент) є нижчою, ніж для перехідних металів, зокрема Ti, Zr та інш.

Ключові слова: змочування, металічний розплав, адгезія, діоксид кремнію.

Вступ

Діоксид кремнію є класичним стабільним тугоплавким оксидом, який утворений елементом IV-а групи періодичної системи. Він має досить широкий спектр застосування, зокрема в якості основи при створенні керамічних матеріалів конструкційного призначення, вогнетривів, ультразвукових установок та інших електротехнічних та електронних пристроїв.

Як відомо, ступінь змочування керамічних матеріалів розплавами металів є важливим фактором для з'єднання кераміки або нанесення на її поверхню металевих покриттів. Існує багато робіт, зокрема [1—4], в яких встановлено, що більшість металів з низькою спорідненістю до кисню (наприклад, Cu, Ag, Au, Ni, Pd тощо) не змочують у вакуумі поверхню оксидних матеріалів. Традиційно для поліпшення змочування в таких системах до їх складу додають низку перехідних металів (особливо ефективно діють Ti, V, Zr, Hf тощо), що утворюють на міжфазній границі термодинамічно стійкі оксиди, які й обумовлюють змочування. Адгезійно-активна дія таких металічних добавок детально вивчена, наприклад, в роботах [2, 5].

Однак деякі неперехідні елементи періодичної системи, які мають досить високу спорідненість до кисню, зокрема алюміній або кремній, додані до розплаву міді (олова, нікелю тощо), можуть спричинити зниження їх крайових кутів змочування на поверхні оксидної підкладки. Є лише декілька поодиноких робіт, в яких досліджено подібні системи. Так, наприклад, в роботі [6] розглянуто процеси, що відбуваються на поверхні кварцового скла при контакті його лише з одним розплавом Cu—25Si. У роботах [7, 8] вивчено змочування деяких оксидів розплавом чистого кремнію.

* В. В. Полуянська — науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; Т. В. Сидоренко — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; Ю. В. Найдіч — академік НАН України, доктор технічних наук, професор, завідуючий відділом цієї ж установи.

В роботі [9] на прикладі “класичного” оксиду алюмінію показано, що при додаванні до розплаву, наприклад, міді близько 30—60% (ат.) кремнію спостерігається зниження величини крайового кута змочування від 140 до 70 град при температурі 1200 °С. Подібна ситуація притаманна й для інших досліджених в даній роботі систем (Au—Si, Ni—Si, Pd—Si, Ge—Si).

Отже, враховуючи практичну важливість отримання міцних з'єднань кераміка—метал з використанням нових адгезійно-активних добавок, а також науковий інтерес, викликаний можливістю вивчення й подальшої розробки методів керування процесами змочування оксидних матеріалів металічними розплавами, в даній роботі досліджено адгезійні властивості кремнійвміщуючих розплавів Au, Cu, Ni, Ge, Pd при контакті їх з поверхнею керамічного SiO₂.

Методика дослідження й матеріал

Керамічні зразки SiO₂, які використано для експериментів по змочуванню, мали діаметр 20 мм й товщину 3 мм. Підкладки заздалегідь шліфували та полірували. Досліджувані метали (Au, Cu, Ni, Ge, Pd) мали чистоту не менше 99,99% (мас.) основної речовини. Сплави отримано при нагріванні безпосередньо в ході експерименту. Граничний вміст кремнію в сплавах визначався температурою ліквідуса та летючістю компонентів сплаву при певних температурах експерименту.

Змочування досліджено методом лежачої краплі в вакуумі $3 \cdot 10^{-3}$ Па в інтервалі температур 1000—1200 °С. Крайові кути змочування вимірювали за профілем краплі на фотопластині. Отримано концентраційні (вміст кремнію в сплаві 0—60% (ат.)) та температурні залежності для досліджуваних систем.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати експериментів по змочуванню у вакуумі поверхні діоксиду кремнію розплавами чистих металів (Au, Cu, Ni, Ge, Pd) представлені на рис. 1—3. Показано, що чисті метали не змочують поверхню SiO₂: крайові кути змочування становлять від 150 (для золота) до 120 град (для паладію).

Первинне незмочування поверхні оксидної підкладки розплавами чистих металів, як і для раніше досліджених систем кремнійвмісних сплавів на поверхні Al₂O₃, може бути обумовлене присутністю тонкої плівки SiO₂, що утворюється спочатку на поверхні розплаву та запобігає безпосередньому контакту сплаву з діоксидом кремнію [9]. При підвищенні температури ця плівка руйнується, що сприяє встановленню остаточного крайового кута.

Додавання кремнію до розплаву основного металу спричиняє зменшення значень контактних кутів. Але слід відзначити, що поліпшення змочування відбувається менш інтенсивно, ніж це спостерігається для систем з класичними адгезійно-активними добавками перехідних металів, наприклад з титаном. Так, для системи Au—Ti—Al₂O₃, яка досліджена в роботі [10], при додаванні до золота 10% (ат.) титану крайовий кут змочування становив близько 60 град. При додаванні до

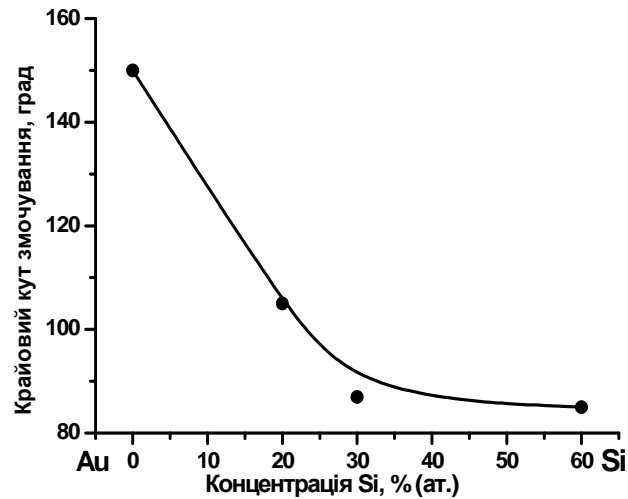


Рис. 1. Залежність крайового кута змочування поверхні SiO_2 розплавами Au—Si від вмісту кремнію в сплаві (вакуум, $T = 1200^\circ\text{C}$)

Fig. 1. Dependence of wetting contact angle of SiO_2 -surface by Au—Si melts on concentration of silicon (vacuum, $T = 1200^\circ\text{C}$)

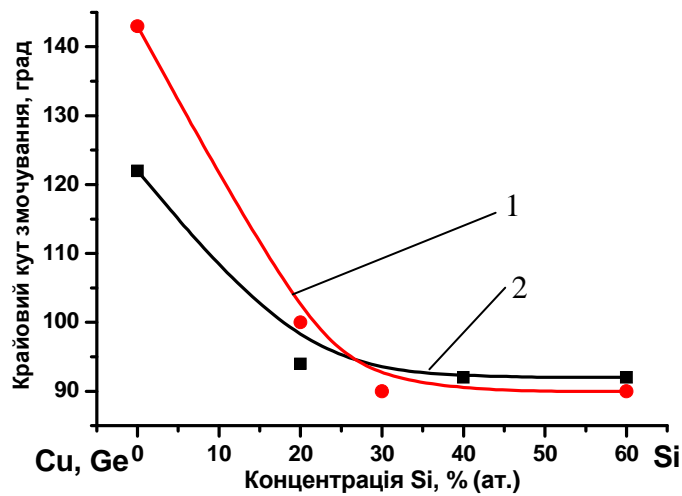


Рис. 2. Залежності крайових кутів змочування поверхні SiO_2 розплавами Cu—Si (1) та Ge—Si (2) від вмісту кремнію в сплаві (вакуум, $T = 1200^\circ\text{C}$)

Fig. 2. Dependences of wetting contact angle of SiO_2 -surface by Cu—Si melts (1) and Ge—Si (2) melts on concentration of silicon (vacuum, $T = 1200^\circ\text{C}$)

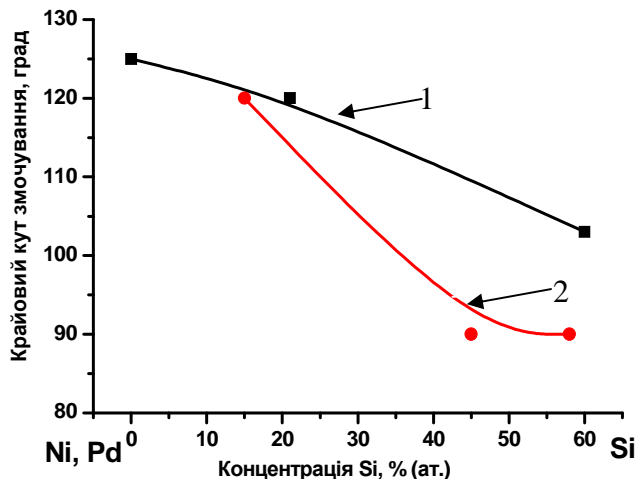


Рис. 3. Залежності крайових кутів змочування поверхні SiO_2 розплавами Ni—Si (1) та Pd—Si (2) від вмісту кремнію в сплаві (вакуум, $T = 1200^\circ\text{C}$)

Fig. 3. Dependences of wetting contact angle of SiO_2 -surface by Ni—Si melts (1) and Pd—Si (2) melts on concentration of silicon (vacuum, $T = 1200^\circ\text{C}$)

розплаву Au такої ж кількості кремнію отримано кут контакту лише 110° на поверхні Al_2O_3 і близько 100° на поверхні SiO_2 .

В роботі [9] для деяких сплавів кремнійвмісних систем (Au—Si, Ni—Si, Pd—Si) при контакті з алюмооксидною керамікою відмічено цікаве явище дезмочування — збільшення значення крайового кута після первинного розтікання. Важливо зазначити, що подібне підвищення значення крайового кута змочування, яке супроводжується зменшенням діаметра периметра контакту рідина—тверде тіло, відбувається при постійному об'ємі краплі.

При дослідженні температурної залежності крайового кута змочування деяких кремнійвмісних розплавів на поверхні діоксиду кремнію нами також спостерігалось явище дезмочування, яке більш чітко проявлялося при підвищенні температури (зазвичай від 1150 до 1200°C). Графічно це зображено на рис. 4—6.

Для досліджених нами систем (Au—Si, Ni—Si, Pd—Si) збільшення кута контакту складало близько 10 — 15° град. Для інших систем явище дезмочування нами не було виявлено, як і для чистого кремнію при більш високих температурах.

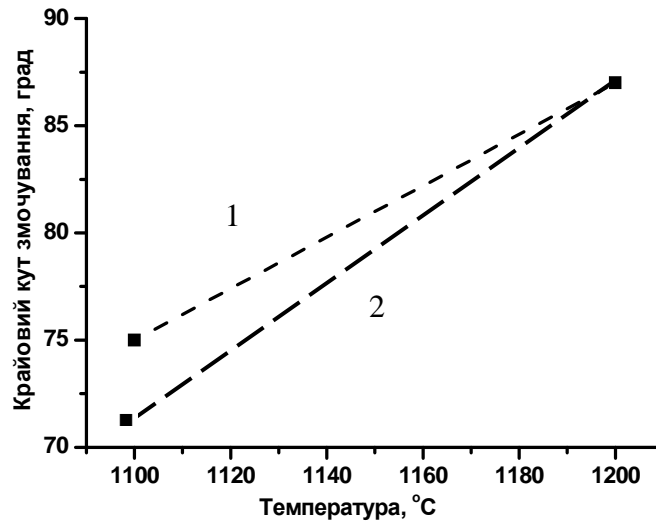


Рис. 4. Температурні залежності крайових кутів змочування розплавів Au—30Si (1) та Au—60Si (2) на поверхні SiO₂

Fig. 4. Temperature dependences of contact angle of SiO₂-surface by Au—30Si melts (1) and Au—60Si (2) melts

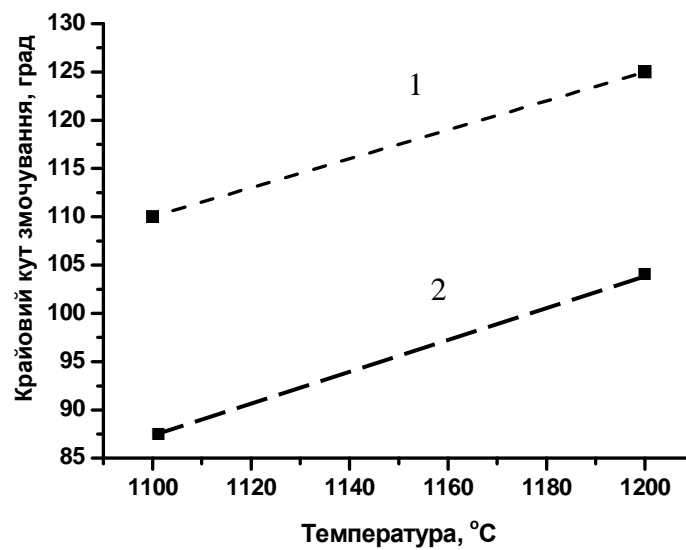


Рис. 5. Температурні залежності крайових кутів змочування розплавів Ni—21Si (1) та Ni—60Si (2) на поверхні SiO₂

Fig. 5. Temperature dependences of contact angle of SiO₂-surface by Ni—21Si melts (1) and Ni—60Si (2) melts

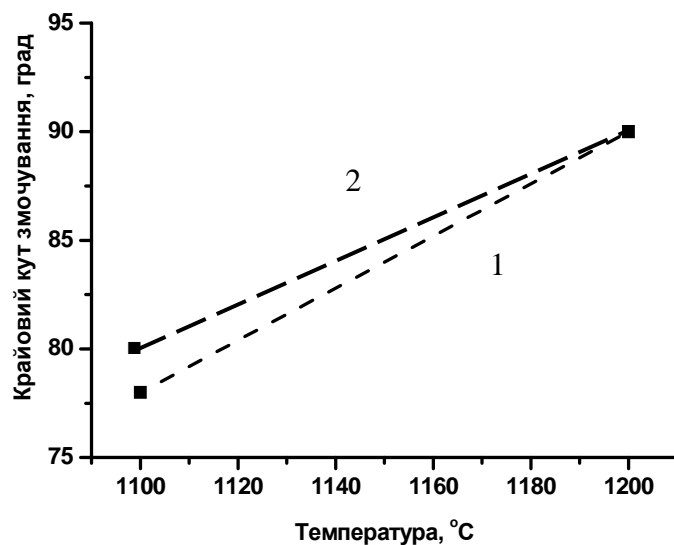


Рис. 6. Температурні залежності крайових кутів змочування розплавів Pd—45Si (1) та Pd—58Si (2) на поверхні SiO₂

Fig. 6. Temperature dependences of contact angle of SiO₂-surface by Pd—45Si melts (1) and Pd—58Si (2) melts

Висновки

Проведено серію експериментів по змочуванню діоксида кремнію в вакуумі розплавами, що містять кремній як легуючу добавку. Отримано концентраційні (вміст кремнію в сплаві від 0 до 60% (ат.)) та температурні (від 1100 до 1200 °C) залежності для ряду систем (Au—Si, Ni—Si, Pd—Si, Cu—Si та Ge—Si), що знаходилися в контакті з SiO₂.

Показано, що додавання кремнію сприяє зменшенню значень крайових кутів змочування при певних температурах. При високих температурах у кремнійвмісних системах на основі Au, Ni та Pd спостерігалось явище деззмочування, яке супроводжувалося погіршенням змочування поверхні SiO₂.

Отримані нами дані можна використати при подальших розробках методів керування процесами змочування оксидних матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Методом лежащей капли в вакууме изучена смачиваемость диоксида кремния расплавами, содержащими кремний: Au—Si, Cu—Si, Ni—Si, Pd—Si, Ge—Si. Получены концентрационные и температурные зависимости краевых углов смачивания для этих систем. Показано, что добавление кремния в инертный расплав приводит к снижению величины краевого угла смачивания от 120—150 град для чистых металлов, которые являются основой сплавов, до 70—90 град при

концентрации кремния в расплаве ~30—60% (ат.). Адгезионная активность кремния (непереходной элемент) ниже, чем для переходных металлов, например Ti, Zr и др.

Ключевые слова: смачивание, металлический расплав, диоксид кремния.

1. Єременко В. Н. Змочування рідкими металами твердих поверхонь тугоплавких сполук / В. Н. Єременко, Ю. В. Найдіч. — К. : Вид-во АН УРСР, 1958. — 186 с.
2. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — К. : Наук. думка, 1972. — 196 с.
3. Naidich Y. The wettability of solids by liquid metals // Progress in Surface and Membrane Sci. — 1981. — **14**. — P. 353—484.
4. Naidich Y. V. Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing / Y. V. Naidich, V. S. Zhuravlev, I. I. Gab et al. // J. Eur. Cer. Soc. — 2008. — **28**. — P. 717—728.
5. Naidich Y. High strength ceramic brazed joints scientific and technological bases // 9th Cimtex-World Ceramics Congress, Ceramics: Getting into the 2000's. — Part "C" / Ed. P. Vincencini, Techna, 1999.
6. Rado C. Kinetics of wetting of Cu—Si alloys on monocrystaeline λ -SiC / [C. Rado, P. Rokabois, S. Kalogeropoulos, N. Eustathopoulos] // Proc. Internat. conf. High Temp. Capillarity. — Smolenice Castle / Bratislava, 1995. — P. 143—147.
7. Найдіч Ю. В. Закономірності та особливості змочування та контактної взаємодії оксидно-цирконієвих матеріалів з металевими розплавами / Ю. В. Найдіч, О. В. Дуров, Б. Д. Костюк // Доп. Національної академії наук України. — 2004. — № 8. — С. 106—112.
8. Humenik M. Jr. Metal-ceramic interactions-III. Surface tension and wettability of metal—ceramic systems / M. Jr. Humenik, W. D. Kingery // J. Amer. Ceram. Soc. — 1954. — **37**, No. 1. — P. 18—23.
9. Найдич Ю. В. Взаимодействие кремнийсодержащих расплавов с монокристаллическим оксидом алюминия / [Ю. В. Найдич, В. В. Полуянская, В. М. Пузиков, А. Я. Данько] // Порошковая металлургия. — 2006. — № 9/10. — С. 76—85.
10. Найдич Ю. В. Адгезия, смачиваемость и взаимодействие титансодержащих расплавов с тугоплавкими оксидами / Ю. В. Найдич, В. С. Журавлев // Огнеупоры. — 1974. — № 1. — С. 50—55.

Надійшла 22.11.16

**Poluyanskaya V. V., Sydorenko T. V., Naidich Yu. V.
Vacuum wetting of SiO₂-ceramics by silicon-containing melts**

The wettability of SiO₂ by Si-containing alloys (Au—Si, Cu—Si, Ni—Si, Pd—Si, Ge—Si) were studied by sessile drop method in depending on Si concentration, temperature and time. Si being added to alloy results in contact angle dropping: from 120—150° for pure Au, Cu, Ni, Pd, Ge to 70—90° at Si concentration ~30—60% (at.). Adhesion activity of Si (nontransition element) is less then for transition metals kind of Ti, Zr and others.

Keywords: wetting, metal melt, silicon dioxide.