

В. П. Красовський, Б. Д. Костюк, Н. О. Красовська*

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ МЕТАЛЕВИХ НАНОПЛІВОК НА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МІЦНІСТЬ ПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ ОКСИД КРЕМНІЮ—АЛЮМІНІЄВИЙ СПЛАВ

Вивчено залежність межі міцності на зсув металевих твердих крапель сплавів Pb—2,5% (мас.) Ag, Pb—15% (мас.) In і ПОС-60 (Pb—40% (мас.) Sn) від товщини наноплівки Cr, Nb, Ti, що нанесені на поверхню оксиду кремнію. Покриття були напилені методом електронно-променевого випаровування металів в вакуумі. Залежності межі міцності на зсув від товщини металевих плівок мають однаковий характер. Зі зростанням товщини плівки до “порогової” межа міцності підвищується. Подальше збільшення товщини плівки призводить до зменшення міцності на зсув.

Ключові слова: межа міцності на зсув, металеві (Cr, Nb, Ti) наноплівки, оксид кремнію, алюмінієвий сплав, припійні сплави.

Вступ

Розробка технологічного процесу паяння кварцового скла з металевою основою потребує обов'язкового знання адгезійних та механічних властивостей паяного з'єднання. Гарне змочування рідиною твердого тіла та висока адгезійна взаємодія металевого розплаву з неметалевим матеріалом не завжди тотожні високій міцності паяного з'єднання. Під час контактної взаємодії розплаву з неметалом можливо утворення на контактній границі нових крихких проміжних фаз або фаз, коефіцієнт температурного розширення яких значно відрізняється від такого для базового матеріалу. Такі нові фази руйнують паяне з'єднання в процесі його використання. Металеві нанопокриття, які напилюють на поверхні матеріалів, що паяються, покращують змочування [1—3] і спрощують технологічний процес паяння, однак можуть негативно впливати на міцність паяного з'єднання.

В роботі вивчено вплив наноплівки металів, що нанесені на кварцове скло, на адгезійні та механічні властивості в контактній системі оксид кремнію—алюмінієвий промисловий сплав АМц.

Методи дослідження та матеріали

Як тверду фазу вибрано підкладки з алюмінієвого сплаву АМц (хімічний склад, % (мас.): 97,8 Al; 1,3 Mn; 0,6 Fe; 0,3 Si) та оксиду кремнію (кварцове скло КВ з вмістом 99,95% SiO₂), які заздалегідь шліфували та полірували до шорсткості поверхні 0,01 мкм. Матеріали, що досліджуються, попередньо очищували за допомогою ацетону і спирту. Проводили відпал

* В. П. Красовський — доктор хімічних наук, завідувач відділу Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; Б. Д. Костюк — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; Н. О. Красовська — науковий співробітник цієї ж установи.

SiO₂ у вакуумі за температури 1000 °С. В досліджах використовували In марки 000, Sn марки ОВЧ-000, Pb марки ОВЧ, Ag (чистотою 99,999%). Срібло, олово та індій попередньо плавляли за температури 1000 °С і свинець — за температури 650 °С, а також виконували плавлення сплавів Pb—2,5% (мас.) Ag, Pb—15% (мас.) In і ПОС-60 (Pb—40% (мас.) Sn) в графітових тиглях у вакуумі 2·10⁻³ Па. Покриття з Cr, Nb, Ti та Cu наносили на підкладки методом електронно-променевого випаровування металів у вакуумі по методиці [4] зі швидкістю 0,1—1 нм/с, у цьому випадку температура підкладки орієнтовно досягала 100—200 °С.

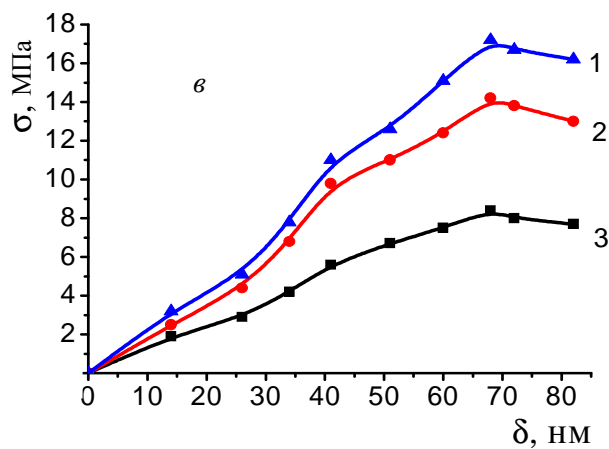
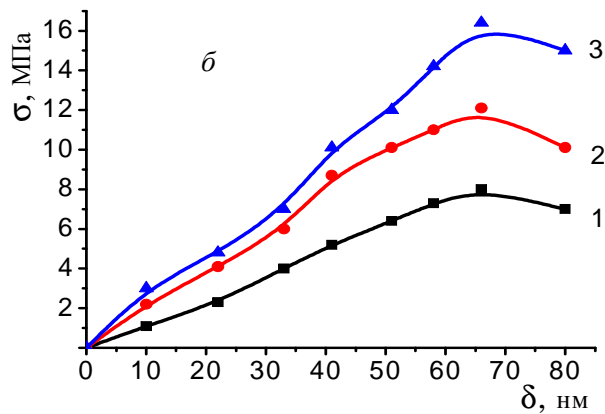
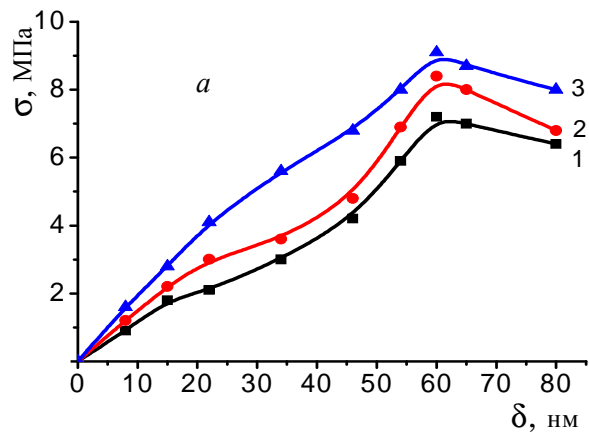
Механічну міцність паяних зразків на зсув досліджували за допомогою спеціального пристрою для випробувань [5] на розривній установці Р-5. Зразки виготовляли з двох пластин — оксиду кремнію та алюмінієвого сплаву АМц. Пластини мали розмір 10 x 10 x 5 мм. На поверхню кварцового скла напиляли подвійні нанопокриття (Cr—Cu, Nb—Cu, Ti—Cu). Підкладки з першим шаром покриття відпалювали у вакуумі впродовж 20 хв за температури 900 °С. Як другий шар нанопокриття використовували мідь товщиною 100 нм. На підкладки з алюмінієвого сплаву напиляли мідь завтовшки 800 нм. Мідну плівку брали свіженапилену. Паяння виконували за допомогою припоїв Pb—2,5% (мас.) Ag, Pb—15% (мас.) In і ПОС-60 за температури 500 °С. Досліджували також міцність на зсув крапель сплавів, що вивчаються, які змочують поверхню оксиду кремнію з напиленими одинарними плівками Cr, Nb та Ti по методиці [6]. Наноплівки також відпалювали у вакуумі впродовж 20 хв за температури 900 °С.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати досліджень на зсув крапель сплавів Pb—Ag, Pb—In і Pb—Sn, які змочують за температури 500 °С плівки ніобію, хрому та титану, що нанесені на оксид кремнію та відпалені за температури 900 °С, наведені на рисунку. Примусовий кут змочування крапель, що застигли, складав більше 90°. Для плівки хрому товщиною 60 нм максимальна величина межі міцності на зсув для сплавів Pb—Ag, Pb—In і Pb—Sn складає відповідно 7,2; 8,4 і 9,1 МПа. Для плівки ніобію 65 нм — 8,0; 12,1 і 16,4 МПа, для плівки титану 68 нм — 8,4; 14,2 і 17,2 МПа.

Залежності межі міцності на зсув від товщини металевих плівок мають однаковий характер. Зі зростанням товщини плівки до "порогової" величина межі міцності збільшується. Чим вище хімічна спорідненість металу плівки до кисню, тим більше максимальне значення межі міцності на зсув. Енергія Гіббса утворення оксидів металів плівки $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ [7, 8] в ряду TiO₂ → NbO → Cr₂O₃ в перерахунку на 1 г/ат. О зменшується відповідно до величин 444,3 → 379,4 → 353,0 кДж/моль. В цьому ж ряду знижується міцність на зсув, наприклад, для сплаву Pb—2,5% (мас.) Ag відповідно до 7,2 → 8,0 → 8,4 МПа.

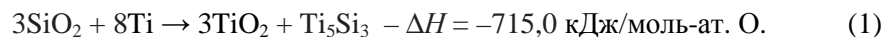
Подальше підвищення товщини плівки призводить до зменшення міцності на зсув. На результати по міцності впливає контактна взаємодія металів плівки з підкладкою. Імобілізація, адгезійне закріплення металічних плівок на поверхні оксиду визначається взагалі утворенням



Залежності межі міцності на зсув твердої краплі сплавів Pb—2,5% (мас.) Ag (1), Pb—15% (мас.) In (2) і Pb—40% (мас.) Sn (3) від товщини наноплівки Cr (a), Nb (б) та Ti (в), що напилена на SiO₂

Dependence of the strength on the shear of a solid Pb—2,5% (mass.) Ag (1), Pb—15% (mass.) In (2), and Pb—40% (mass.) Sn (3) alloys on the thickness of Cr (a), Nb (b) and Ti (v), nanocoating on SiO₂

хімічних сполук [9]. Під час активної взаємодії оксиду кремнію з Cr, Nb та Ti на контактній границі можливе утворення оксидів цих металів. Можливість утворення продуктів хімічної реакції взаємодії на поверхні SiO₂ підтверджується термодинамічним розрахунком теплових реакцій взаємодії для плівок Ti, Nb, Cr (ентальпії утворення сполук $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ взяті з робіт [7, 8, 10, 11]):



З рівнянь (1)—(3) слідує, що на поверхні оксиду кремнію утворюються оксиди металів плівки. Формування оксидів металів плівки на границі оксид кремнію—відпалена наноплівка, які гірше змочуються, ніж саме покриття, для гарного змочування потребує більш товстої плівки, ніж “порогова” товщина плівки (68 → 65 → 60 нм) у випадку змочування плівок Ti, Nb, Cr на SiO₂ розплавом свинець—срібло. Товсті плівки мають відмінний від кварцового скла коефіцієнт температурного розширення. Крім того, в товстих металевих плівках зростають внутрішні напруги. Все це призводить до зменшення міцності на зсув в системах, що досліджуються.

Порівняння результатів, наведених на рисунку для однакових плівок, що змочуються різними сплавами, показано, що межа міцності на зсув залежить від складу припою, його фізико-механічних характеристик: плинності, пластичності та інших [6]. Значення міцності зменшуються в ряду сплавів Pb—Sn → Pb—Ag → Pb—In. Вивчали фізико-механічні характеристики (межа міцності на зсув) паяних з’єднань алюмінієвого сплаву АМц з кварцовим склом (таблиця). На поверхні АМц та SiO₂ напиляли металеві наноплівки: на АМц — одинарну мідну (800 нм) та на оксид — подвійну: перший шар — Ti, Nb, Cr (відпал у вакуумі

Межа міцності на зсув паяних з’єднань кварцове скло—сплав АМц різними припоями з напиленими на поверхні, що паяються, наноплівок, паяння за температури 500 °С, 10 хв

The results of reaching the strength on the shear for the soldering joints of the quartz glass—aluminium alloy with different solders with nanocoatings on the surface of SiO₂, soldering at 500 °C, 10 min

Припій, % (мас.)	Межа міцності на зсув, МПа		
	Cr—Cu	Nb—Cu	Ti—Cu
	60—100 нм	65—100 нм	68—100 нм
Pb—2,5Ag	8,4	9,1	10,0
Pb—15In	9,1	13,2	17,4
Pb—40Sn	10,0	16,4	20,1

за температури 900 °С, 20 хв) і другий шар — мідь (100 нм). Значення межі міцності на зсув розраховували за формулою

$$\sigma_{зс} = P/S,$$

де $\sigma_{зс}$ — межа міцності на зсув (МПа); P — зусилля (Н); S — площа контакту (мм²).

Руйнування паяного з'єднання відбувалося на границі плівка—оксид. Максимальну міцність на зсув має спай з використанням припою свинець—олово та півки титан—мідь. Паяні зразки мають більшу межу міцності на зсув в порівнянні з твердою краплею. Останнє зумовлено тим, що в паяному з'єднанні товщина припою складає 0,2—0,3 мм.

Висновки

Дослідження межі міцності на зсув твердих крапель припоїв Pb—2,5% (мас.) Ag, Pb—15% (мас.) In і ПОС-60 (Pb—40% (мас.) Sn) на поверхні плівок хрому, ніобію та титану, що нанесені на кварцове скло, дозволили встановити товщини плівок, які можна використовувати для паяння оксиду з алюмінієвим сплавом АМц. Межа міцності на зсув для паяних з'єднань складає достатню величину для використання такого способу паяння.

РЕЗЮМЕ. Изучена зависимость предела прочности при сдвиге металлических твердых капель сплавов Pb—2,5% (мас.) Ag, Pb—15% (мас.) In и ПОС-60 (Pb—40% (мас.) Sn) от толщины нанопленок Cr, Nb, Ti, нанесенных на поверхность оксида кремния. Покрyтия были напылены методом электронно-лучевого испарения металлов в вакууме. Зависимости предела прочности при сдвиге от толщины металлических пленок имеют одинаковый характер. С ростом толщины пленки до "пороговой" величины предел прочности возрастает. Дальнейшее увеличение толщины пленки приводит к уменьшению прочности при сдвиге.

Ключевые слова: *предел прочности при сдвиге, металлические (Cr, Nb, Ti) пленки, оксид кремния, алюминиевый сплав, припойные сплавы.*

1. *Красовський В. П. Змочування кварцового скла легкоплавкими припійними розплавами / [В. П. Красовський, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Н. О. Красовська] // Адгезія расплавов и пайка материалoв. — 2017. — Вып. 50. — С. 18—27.*
2. *Красовский В. П. Смачивание сплава АМц металлическими расплавами / [В. П. Красовский, Ю. В. Найдич, И. И. Габ и др.] // Там же. — 2018. — Вып. 51. — С. 14—20.*
3. *Красовський В. П. Розробка технологічного процесу паяння материалів зі значною різницею коефіцієнтів температурного розширення / [В. П. Красовський, І. І. Габ, Б. Д. Костюк та ін.] // Міжвуз. зб. «Наукові нотатки». — Луцьк. — 2019. — Вип. 66. — С. 172—179.*

4. *Найдич Ю. В.* Смачиваемость в системе металлический расплав — тонкая металлическая пленка—неметаллическая подложка / [Ю. В. Найдич, Б. Д. Костюк, Г. А. Колесниченко, С. С. Шайкевич] // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. — Киев : Наук. думка, 1975. — С. 15—27.
5. *Найдич Ю. В.* К вопросу о природе сцепления галлиевых припоев с окисными материалами / Ю. В. Найдич, В. С. Журавлев, Ю. Н. Чувашов // Порошковая металлургия. — 1974. — № 12. — С. 66—69.
6. *Костюк Б. Д.* Влияние толщины нанесенных на кварц и сапфир пленок ванадия, молибдена и титана на механическую прочность их контакта с металлами / Б. Д. Костюк, Г. А. Колесниченко, А. А. Сребрянец // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1983. — Вып. 11. — С. 63—69.
7. *Рабинович В. А.* Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л. : Химия, 1978. — 392 с.
8. *Ефимов А. И.* Свойства неорганических соединений: (Справ.) / [А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев]. — Л. : Химия, 1983. — 392 с.
9. *Naidich Yu. V.* The wettability of solids by liquid metals // Progress in Surface and Membrane Scien. — 1981. — **14**. — P. 353—484.
10. *Рябухин А. Г.* Энтальпии образования силицидов 3d- элементов периодической системы Д. И. Менделеева / А. Г. Рябухин, О. Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. — 2007. — № 3. — С. 74—82.
11. *Самсонов Г. В.* Силициды / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь. — М. : Металлургия, 1979. — 272 с.

Поступила 20.06.19

Krasovsky V. P., Kostyuk B. D., Krasovskaya N. A.

Study of the influence of metallic nanocoatings on adhesion properties and strength of silicon oxide—aluminium alloys soldering joining

The dependence of the strength on the shear of a solid Pb—2,5% (mass.) Ag, Pb—15% (mass.) In, and Pb—40% (mass.) Sn alloys on the thickness of Cr, Nb, Ti nano coatings on silicon oxide was studied. The coatings were sprayed by electron beam evaporation of metals in vacuum. The dependences of the shear strength on the thickness of metal coatings are of the same nature. As the film thickness increases to a threshold value the tensile strength increases. A further increase in film thickness leads to a decrease in shear strength.

Keywords: *strength on the shear, (Cr, Nb, Ti) metal nanocoatings, silicon oxide, aluminium alloy, soldering alloys.*