

О. В. Дуров, Т. В. Сидоренко*

РОЛЬ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ЯВИЩА У ПРОЦЕСАХ ЗМОЧУВАННЯ ТА КОНТАКТНОЇ ВЗАЄМОДІЇ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ОЛОВА ТА ЦИРКОНІЮ З МЕТАЛЕВИМИ РОЗПЛАВАМИ

Досліджено вплив електричного струму на змочування кераміки на основі діоксиду олова в різних умовах (у повітрі) розплавами срібла та Ag—Cu, а також кераміки ZrO₂ (у вакуумі) розплавами міді, нікелю та сплавами на їх основі. Показано, що електричний струм покращує змочування кераміки. Вивчено залежність кінетики процесу розтікання в системах кераміка—металевий розплав від сили струму та часу витримки.

Ключові слова: змочування, діоксиди олова та цирконію, електрофізичні процеси.

Вступ

Вплив складу металевого розплаву, температури, середовища в процесах змочування та контактної взаємодії для систем твердий оксид—метал вивчається досить активно [1—3]. Але роль пропускання електричного струму крізь міжфазну поверхню за високих температур на даний час залишається мало дослідженою. Особливо це стосується такого перспективного матеріалу, як напівпровідниковий діоксид олова, що знаходиться в контакті з металевими розплавами на основі срібла. Адже контактна система SnO₂—метал (металевий розплав) є вкрай важливим компонентом багатьох сучасних пристроїв та приладів [4], в яких напівпровідник приєднується, наприклад, до струмопідводу (електрода). Для цього має бути отриманий досконалий електроконтакт, який здійснюється методом паяння з використанням металевих припоїв.

Крім того, досить актуальним є вивчення змочування діоксиду цирконію різними металевими розплавами в вакуумі під час пропускання електричного струму крізь границю поділу [5—8].

Отже, мета даної роботи — дослідити капілярні властивості керамічних матеріалів на основі SnO₂ та ZrO₂, що контактують з металевими розплавами, під час пропускання електричного струму крізь міжфазну границю.

Експеримент та обговорення його результатів

Для експериментів по електрозмочуванню використовували зразки високощільної кераміки з діоксиду олова, легованого Fe₂O₃ [9]. Дослідження проводили у повітряному середовищі за температури 1273 К. Краплю металу розташовували між пластинками з SnO₂-кераміки, як показано на рис. 1. Зразок поміщали у піч та нагрівали, після чого крізь розплавлену краплю пропускали електричний струм протягом 30 хв.

* О. В. Дуров — кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; Т. В. Сидоренко — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи.

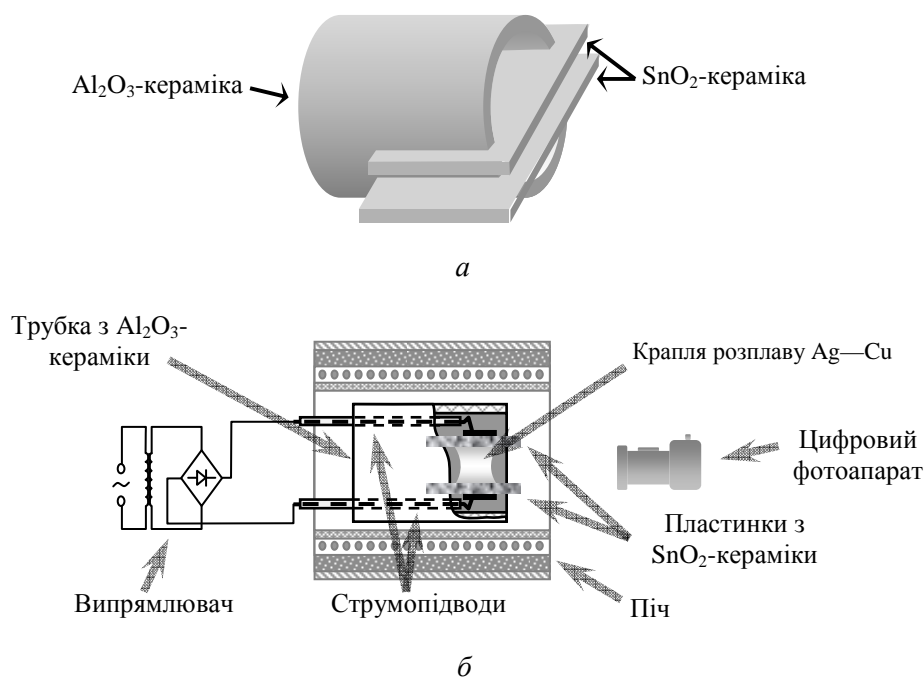


Рис. 1. Вигляд дослідного зразка (а) для вивчення проходження електричного струму через міжфазну поверхню тверда речовина—розплав для змочування та схема досліду (б)

Fig. 1. Scheme of the test sample (a) to study of passing electric current through solid—melt interface on wetting and scheme of the experiment (b)

За таких умов з розплавленням системи, яка містить срібло та мідь, відбувається розчинення кисню повітря у рідкому металі до рівноважної концентрації. За даними роботи [10], розчинність кисню в рідкому сріблі за температури 1273 К становить 11 см³/г Ag. Збільшення в розплаві вмісту міді, яка має дещо більшу спорідненість до кисню, ніж срібло, спричиняє підвищення концентрації кисню в рідкому сріблі.

Саме на цьому базується пояснення адгезійно-активної дії кисню, що зумовлює змочуваність в системах оксидна кераміка—метал. Відповідно до роботи [11] додавання у рідкий метал будь-якого металоїду, що має достатню спорідненість до електрона, викликає зміщення електронної хмари від атомів металу до атомів кисню. В цьому разі металічні атоми перетворюються на позитивні іони, які зв'язуються з аніонами поверхні твердої фази. Це поліпшує змочуваність іонного кристалу металічним розплавом.

Результати експериментів представлені на рис. 2 та в табл. 1. З представлених результатів можна відзначити наступне: з підключенням струму керамічна підкладка та крапля дещо нагріваються (колір розплаву значно світліший, ніж в інших матеріалах, наприклад ізоляторів). Очевидно, внаслідок цього (сила струму 1 А) дещо зменшуються крайові кути змочування і на катоді, і на аноді, хоча значення крайових кутів все ж менші на катоді. Але з підвищенням сили струму до 2 А

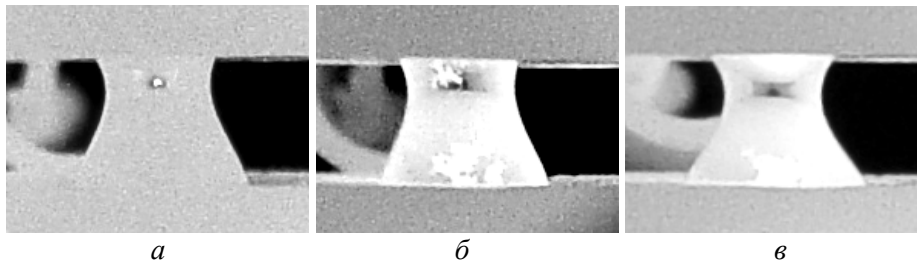


Рис. 2. Фотографії крапель Ag—3% (ат.)Cu між керамічними підкладками з SnO₂—1Fe₂O₃ під час пропускання електричного струму: *a* — 0 А, 0 V; *б* — 1 А, 20 V; *в* — 5 А, 20 V

Fig. 2. Photos of Ag—3% (at.)Cu drops between SnO₂—Fe₂O₃ ceramic substrates under electric current: *a* — 0 A, 0 V; *б* — 1 A, 20 V; *в* — 5 A, 20 V

Т а б л и ц я 1. Результати експерименту по змочуванню діоксиду олова розплавами Ag та Ag—Cu на повітрі під час пропускання електричного струму крізь міжфазну поверхню

Table 1. The results of the wetting experiment for tin dioxide with Ag and Ag—Cu melts in air under electric current through the interface

Сила струму, А	Крайові кути змочування, град	
	Катод	Анод
0	78	81
1	76	79
2	63	87
5	46	93

відбувається дуже інтенсивне розтікання розплаву по катоду й крайовий кут стає значно меншим, ніж на аноді.

В розплаві досліджуваної системи компоненти існують у вигляді іонів, тому можна припустити, що відбувається процес електролізу. Електроліз являє собою окисно-відновний процес, що протікає на електродах з проходженням електричного струму крізь розчини або розплави електролітів, які проводять електричний струм внаслідок дисоціації (розкладу на іони в розчинах чи розплавах) або руху іонів в кристалічних ґратках твердих електролітів. Отже, на катоді відбувається, перш за все, відновлення іонів міді, таким чином оксиди міді накопичуються на поверхні катода, що й забезпечує змочування. Аналогічні результати спостерігалися для пропускання струму крізь міжфазну границю ZrO₂—Ag—Cu—O у роботі [12].

У роботі [13] виявлено, що металічні розплави змочують нестехіометричний (“чорний”) діоксид цирконію, якщо забезпечується високий ступінь нестехіометрії ZrO₂, який досягався за рахунок контакту діоксиду цирконію з активним металевим розплавом. Використовувалася

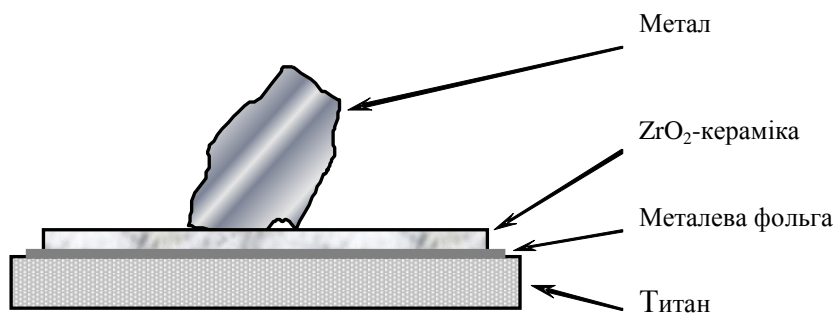


Рис. 3. Схема експериментального зразка для вивчення впливу стехіометрії ZrO_2 на змочування його металами

Fig. 3. Scheme of the experimental sample for studying the influence on wetting ZrO_2 stoichiometry by metals

схема "сандвіч" метал— ZrO_2 —метал—титан (рис. 3), де як метал випробовували мідь, германій, нікель, сплави мідь—галій, мідь—германій, мідь—нікель тощо.

З нагріванням в вакуумі металева фольга між керамікою та титаном плавилася, розчиняла титан і цей розплав поглинав кисень з ZrO_2 по реакції



В результаті нікель змочував кераміку завдяки розчиненню "надлишкового" цирконію в металевому розплаві. Зокрема, для нікелю процес може бути описаний реакцією



У всіх випадках металевий розплав змочував кераміку.

Аналіз кінетики процесу розтікання металевого розплаву під час контакту з ZrO_2 та залежно від сили струму та часу витримки показав, що повне розтікання досліджуваних розплавів по діоксиду цирконію досягається вже за 0,5 А та за досить тривалої витримки (~90 хв для міді та її сплавів і ~10 хв для нікелю та сплаву Ni—Cr). Очевидно, що схема "сандвіч" аналогічна будові паливної комірки (рис. 4): пластинка з твердого електроліту (ZrO_2 -кераміка), з одного боку якої відбувається окиснення титану киснем з діоксиду цирконію, з іншого — відновлення цирконію та розчинення його в рідкому металі. Тобто якщо замкнути ланцюг між краплею і титановою пластинкою, повинна виникнути електрорушійна сила.

Дане припущення було перевірено для схеми "сандвіч" Cu— ZrO_2 —Cu—Ti. Використовувалися кераміка на основі ZrO_2 , стабілізованого 3,5% (мол.) Y_2O_3 , мідь високої чистоти (0,999), титан технічної чистоти. З кераміки виготовлено пластинки товщиною 1,5 мм. Мідь переплавлена у вакуумі у графітовому тиглі, частина отриманого зливку прокатана до товщини 0,2 мм. З титану виготовлено пластинки товщиною 3 мм.

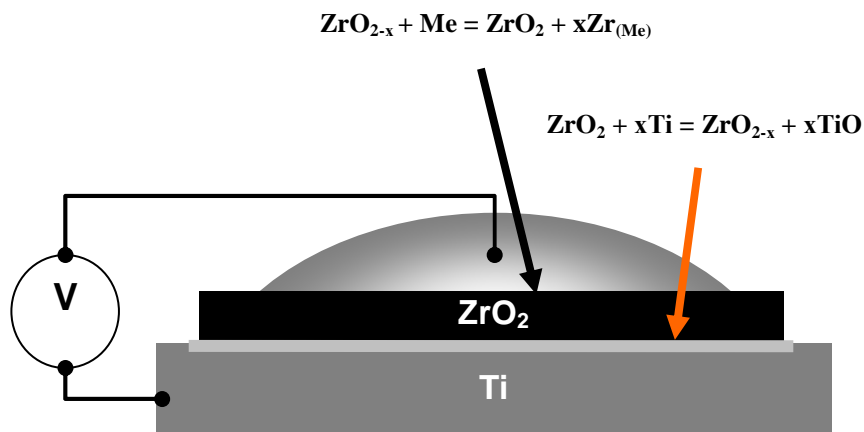


Рис. 4. Схема "сандвіч", аналогічна будові паливної комірки

Fig. 4. Scheme "sandwich", similar to a fuel cell

"Сандвіч" (рис. 4) збирали наступним чином: на поверхні пластинки титану вкладали мідну фольгу, на ній поміщали пластинку з ZrO_2 -кераміки, на кераміці розташовували навіску міді. До мідної навіски і титанової пластинки були приєднані молібденові дроти, інші кінці яких вивели за межі печі та підключили до мілівольтметра.

Експерименти проводили у вакуумі $3 \cdot 10^{-5}$ Па за температури плавлення міді (1356 К).

Проведено кілька експериментів, в яких варіювали масу краплі. Під час плавлення міді у системі на виведених за межі печі кінцях молібденових дротів дійсно виникає різниця потенціалів, яка досить швидко знижується, що можна пояснити вповільненням реакцій (1) та (2) внаслідок наближення до стану хімічної рівноваги. Електрорушійна сила (ЕРС) знижувалася майже до нуля протягом однієї хвилини. Результати представлено в табл. 2 та на рис. 5.

Т а б л и ц я 2. Результати експериментів по вимірюванню електрорушійної сили у електрохімічному елементі типу "сандвіч" Cu— ZrO_2 —Cu—Ti

T a b l e 2. Experimental results for measuring of the electromotive force in electrochemical element type Cu— ZrO_2 —Cu—Ti "sandwich"

Маса мідної краплі, г	Електрорушійна сила, В
0,1808	0,54
0,2748	0,73
0,3674	0,89
0,48385	1,04
0,6167	1,19
0,78425	1,32
0,96915	1,41

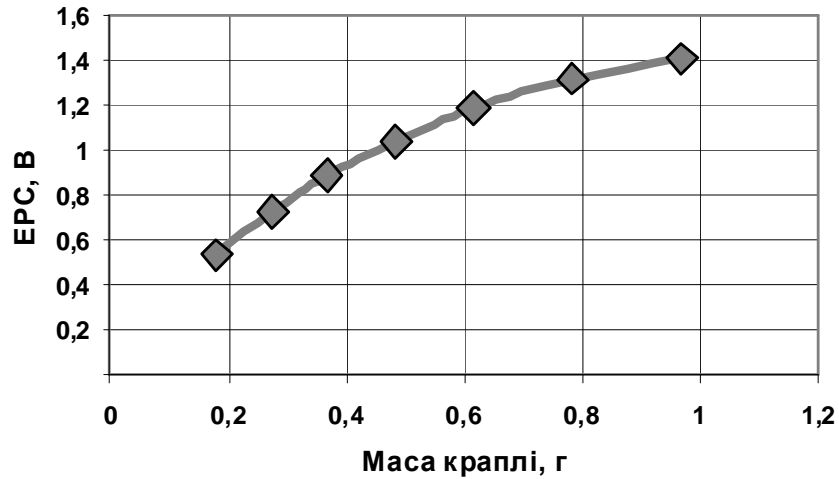


Рис. 5. Залежність електрорушійної сили від маси краплі в експериментах по схемі "сандвіч" $\text{Cu—ZrO}_2\text{—Cu—Ti}$

Fig. 5. The dependence of the electromotive force on the drop weight in experiments on the $\text{Cu—ZrO}_2\text{—Cu—Ti}$ "sandwich" scheme

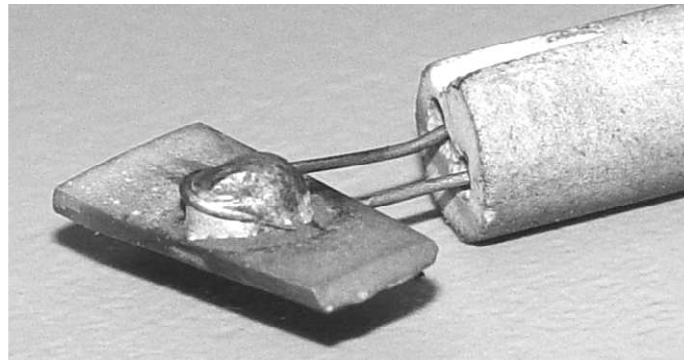


Рис. 6. Крапля міді, що затверділа на поверхні ZrO_2 -кераміки після експерименту з пропускання струму крізь міжфазну границю

Fig. 6. Copper drop that hardens on the surface of ZrO_2 -ceramics after the passing current through the interfacial boundary experiment

Таким чином, схема "сандвіч" дійсно аналогічна будові паливної комірки. Також перевірено протилежний ефект: через краплю міді на поверхні ZrO_2 -кераміки пропускали струм напругою 4,5 В. Після витримки 30 хв мідь змочувала підкладку з крайовим кутом близько 80 град, спостерігалось потемніння ZrO_2 -кераміки навколо краплі, очевидно, сталася дестехіометризація діоксиду цирконію під дією струму (рис. 6).

Висновки

Проведені нами дослідження показали, що електричний струм покращує змочування напівпровідникової кераміки на основі SnO_2 (у повітряному середовищі) та ZrO_2 (у вакуумі). Очевидно, це відбувається внаслідок розчинення компонентів оксиду у металі.

Вивчено залежність кінетики процесу розтікання в системах кераміка—металевий розплав від сили струму та часу витримки. Навіть за 0,5 А досягається повне розтікання досліджуваних розплавів по ZrO_2 за умови достатнього часу витримки (близько 90 хв для міді та її сплавів, близько 10 хв для Ni та сплаву Ni—Cr).

Електрофізичні процеси можуть значно впливати на капілярні явища та міжфазну взаємодію в системах, в яких контактують металевий розплав та неметалевий твердий матеріал. Дані явища можуть бути використані у розробці технологій з'єднання різнорідних матеріалів, тому потребують подальшого дослідження.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние электрического тока на смачивание керамики на основе диоксида олова в различных условиях (в воздухе) расплавами серебра и Ag—Cu, а также ZrO_2 -керамики (в вакууме) расплавами меди, никеля и сплавами на их основе. Показано, что электрический ток улучшает смачивание оксидной керамики. Изучена зависимость кинетики растекания в системах керамика—металлический расплав от силы тока и времени выдержки.

Ключевые слова: смачивание, диоксиды олова и циркония, электрофизические процессы.

1. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К. : 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. *Сидоренко Т. В.* Діоксид олова: будова, властивості, застосування та перспективи подальшого дослідження його капілярних властивостей (Огляд) / Т. В. Сидоренко, В. В. Полуянська // *Адгезія расплавов и пайка материалов.* — 2015. — Вып. 48. — С. 15—48.
5. *Дуров А. В.* Влияние пропускания электрического тока на смачивание ZrO_2 -керамики металлами в вакууме / А. В. Дуров, Т. В. Сидоренко // *Там же.* — 2016. — Вып. 49. — С. 113—118.
6. *Nogi Kiyoshi.* Effect of applying a DC-voltage on the reaction at the Al— ZrO_2 interface / [Nogi Kiyoshi, Hiroyuki Takeda, Masao Komatsu et al.] // *J. Japan Inst. Met.* — 1991. — **55**, No. 11. — P. 1269—1273.
7. *Nogi Kiyoshi.* Effect of applying a DC-voltage on the wettability of zirconia by liquid copper and on copper-circonia joining // *Mater. Transactions.* — 1990. — **31**, No. 1. — P. 83—90.

8. *Durov O. V.* Influence of electric current passing through interface on wetting of zirconia with metals / O. V. Durov, T. V. Sydorenko, O. Yu. Koval // Proc. of 7th Int. Brazing & Soldering conf. (IBSC-2017), 2018. — P. 167—172.
9. *Найдич Ю. В.* Смачивание диоксида олова расплавами серебро—медь в воздушной среде / Ю. В. Найдич, Т. В. Сидоренко, Б. К. Лупин // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2015. — Вып. 48. — С. 11—14.
10. *Найдич Ю. В.* Адгезия и контактное взаимодействие металлических расплавов с титанатом бария и другими перовскитными материалами / Ю. В. Найдич, Т. В. Сидоренко. — К. : Наук. думка, 2013. — 156 с.
11. *Naidich Yu. V.* Progress in Surface Membrane Science. — New York : Academic Press, Inc., 1981. — P. 353—484.
12. *Дуров О. В.* Смачивание и контактное взаимодействие материалов на основе диоксида циркония с металлическими расплавами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2004. — 26 с.
13. *Durov A. V.* The role of stoichiometry in contact interaction of zirconia with metal melts / [A. V. Durov, M. V. Karpets, T. V. Sydorenko et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2016. — **55**, No. 9—10. — P. 612—616.

Надійшла 10.11.18

Durov O. V. , Sydorenko T. V.

The role of electrophysical phenomena in wetting and contact interaction processes of ceramic materials based on tin and zirconium oxides with metal melts

The effect of electric current on wetting in various conditions of tin dioxide ceramics (in air) with silver melts and ZrO₂-ceramics (in vacuum) with copper and nickel melts and with their alloys were investigated. It has been shown that electrical current improves the wetting of oxide ceramics. The dependence of the spreading kinetics in the ceramics—metal melt systems on the current strength and holding time were studied.

Keywords: *wetting, tin dioxide, zirconium dioxide, electrophysical processes.*