

І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк*

КІНЕТИКА ДИСПЕРГУВАННЯ ПІД ЧАС ВІДПАЛУ У ВАКУУМІ ТОНКИХ ПОДВІЙНИХ ХРОМОМІДНИХ ПЛІВОК, НАНЕСЕНИХ НА ОКСИДНІ МАТЕРІАЛИ

Досліджено кінетику диспергування тонких хромомідних подвійних плівок, нанесених на лейкосапфір, алюмооксидну та діоксидноцирконієву кераміки та відпалених у вакуумі за температур до 1100 °С впродовж різних термінів витримки за кожної температури (від 5 до 20 хв). Подвійні плівки склалися з двох шарів: перший металізований шар являв собою хромову наноплівку завтовшки 150 нм, нанесену на поверхню оксиду, а на неї був нанесений мідний шар завтовшки 1,5 мкм, який мав слугувати як припій для з'єднання між собою металізованих оксидних зразків. Виявлено, що ці плівки залишаються досить щільними під час нетривалого нагрівання їх до 1050 °С, а після відпалу за температури 1100 °С розпадаються відразу на окремі краплі, які вкривають більш ніж половину площі оксидних підкладок. Побудовано кінетичні криві диспергування плівок на всіх оксидах в залежності від температури відпалу та часу витримки за кожної температури.

Ключові слова: кінетика, диспергування, хромомідна подвійна плівка, відпал, оксидний матеріал.

Вступ

З'єднання керамічних матеріалів між собою та з металами виконують двома основними методами: паянням розплавленими металевими припоями [1—3] та твердофазним зварюванням тиском [4—6].

Оскільки керамічні матеріали, зокрема оксидні, звичайно погано змочуються розплавами металів, часто застосовують металеві покриття, які наносять різними способами (електронно-променево розпилення, магнетронне розпилення, хімічне осадження та ін.). Для виготовлення цих покриттів частіше всього використовують адгезійно-активні метали, такі як титан, хром, ніобій та ін. Потім металізовані таким чином керамічні деталі паяють у вакуумі або в інертному середовищі (аргон, гелій тощо) розплавленими металевими припоями на основі олова, срібла, міді, нікелю та ін. Товщина паяного шва у цьому випадку становить від 50—100 мкм до кількох міліметрів. Іноді використовують багат шарові металеві покриття, але товщини шарів та паяних швів залишаються великими [7—9].

В той же час є відомості про те, що зменшення товщини паяного шва приводить до значного збільшення міцності паяного з'єднання [10—12]. Отримати паяні або зварні з'єднання металізованої кераміки можливо за рахунок зменшення товщини як металізаційного покриття на кераміці, так і самого припойного шару. Цього можна досягти, якщо припойний метал

* І. І. Габ — кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; Т. В. Стецюк — науковий співробітник цієї ж установи; Б. Д. Костюк — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи.

або сплав також наносити у вигляді досить тонкої плівки, товщина якої не перевищує кількох мікронів. Крім того, тонкий паяльний шов дозволяє одержувати прецизійні зварні або паяні керамічні та кераміко-металеві вузли, які можуть знайти застосування в мікроелектроніці, радіотехніці, СВЧ-техніці тощо.

Цю мету можна реалізувати, якщо нанести на керамічні поверхні подвійні металеві плівки, одна з яких має товщину 100—200 нм і складається з адгезійно-активного металу, наприклад Ti, Cr та ін., а другий дещо товщий шар (2—3 мкм) являє собою припій, наприклад Cu, Ag тощо, що забезпечить з'єднання металізованих керамічних матеріалів під час паяння або зварювання тиском з тонким паяним швом завтовшки 2—4 мкм.

В літературних джерелах є відомості про застосування дво- та багатошарових металевих покриттів у виробництві літальних апаратів, в імплантних конструкціях у тілі людини, в пристроях плоских дисплеїв, світловипромінювальних пристроях і сонячних батареях, у вузлах тертя, як чутливі елементи тензодатчиків, ерозійно-стійкі покриття лопаток двигунів різного призначення, покриття для ріжучого інструмента та деталей машин [13—18].

Структура таких дво- або багатофазних покриттів, визначення оптимального співвідношення товщини кожного шару, процеси взаємодії на границі фаз, в тому числі з керамічною фазою, є також важливим напрямком досліджень.

Дослідження двошарових нікелево-срібних покриттів (плівок) на оксидах під час відпалу у вакуумі та створення на їх основі паяних та зварних з'єднань оксидної кераміки з надтонким паяним швом, товщина якого не перевищує 5 мкм, є головним завданням даної роботи.

Матеріали та методика експерименту

В даній роботі використано електронно-променевиий спосіб напилення металевих плівок.

Товщину нанесених наноплівки вимірювали двома методами:

- 1) метал заданої маси (розрахованої для плівок потрібної товщини) повністю випаровують, тоді товщину плівки можна легко встановити за законом Ламберта [19, 20];
- 2) за допомогою спеціального кварцового датчика, що знаходиться у вакуумній камері напилення безпосередньо біля зразку, на який напилюють плівку.

Тверді неметалеві підкладки, виготовлені з лейкосапфіру, алюмооксидної та діоксидноцирконієвої керамік, являли собою невеликі тонкі пластинки розмірами 4 x 3 x 2 мм. Одна з плоских поверхонь кожного зразка добре відполірована до шорсткості $R_z = 0,03—0,05$ мкм. Після полірування всі зразки ретельно знежирювали та відпалювали на повітрі за температури 1100 °C протягом однієї години.

Подвійні металеві плівки на оксидах (лейкосапфір, алюмооксидна та діоксидноцирконієва кераміки) складалися з двох шарів різної товщини. Перший шар являв собою наноплівку хрому завтовшки 150 нм, яка напилена безпосередньо на поліровані поверхні оксидів і слугувала

металізаційним покриттям для нанесення на них другого більш товстого шару. Цей другий шар завтовшки 1,5 мкм являв собою плівку міді, яка слугувала припойним матеріалом для з'єднання металізованих оксидів паянням або зварюванням тиском. Якість нанесених плівок контролювали за допомогою металографічного мікроскопа XJL-17.

Оскільки припойним матеріалом в даному випадку вибрана мідь, зразки з нанесеними на них металевими плівками відпалювали у вакуумній камері за різних температур (від 900 до 1100 °С) у вакуумі не гірш ніж $2 \cdot 10^{-3}$ Па протягом різних проміжків часу (від 5 до 20 хв).

Відпалені зразки досліджували за допомогою скануючих електронних мікроскопів JSM-6700 F та Superprobe-733 та отримували мікрофотографії. З використанням цих мікрофотографій вимірювали площі острівців металу на поверхні неметалевих зразків планіметричним методом, тобто визначали маси вирізаних з паперових відбитків мікрофотографій елементів металізованих поверхонь зразків [11]. Отримані експериментальні дані оброблено у вигляді графіків, які демонстрували залежність площ поверхонь зразків, вкритих металевими наноплівками, від параметрів відпалу (температура, час).

Результати досліджень та їх обговорення

Вихідна подвійна плівка Cr—Cu на лейкосапфірі була суцільною без тріщин та інших помітних дефектів (рис. 1, *a*). Після відпалу за температури 900 °С плівка була майже суцільною у всьому часовому інтервалі, хоча і почала трохи диспергувати після 20-хвилинного відпалу (рис. 2). Незначні зміни в плівці відбулися в результаті відпалу за температур 1000 та 1050 °С, але вона переважно зберегла свою цілісність і площа розривів в ній сягнула 23% всієї площі плівки навіть після 20-хвилинної витримки за температури 1050 °С (рис. 2). Відпал за температури 1100 °С значно інтенсифікував розпад плівки. Так, якщо після 5-хвилинного відпалу площа плівки складала 90% площі поверхні, після 10-хвилинного відпалу — 72%, то після 20-хвилинної витримки площа оголеної поверхні підкладки сягала близько 40% (рис. 2; 3, *a*).

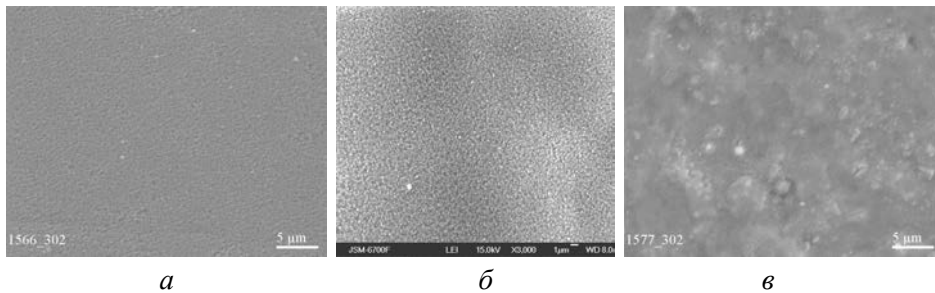


Рис. 1. СЕМ зображення (x3000) вихідної подвійної плівки хром—мідь на оксидних матеріалах: *a* — лейкосапфір; *б* — алюмооксидна кераміка; *в* — діоксидноцирконієва кераміка

Fig. 1. SEM image (x3000) initial chromium—copper double-film deposited onto oxide materials: *a* — leucosapphire; *б* — alumina ceramics; *в* — zirconia ceramics

На рис. 3, *a* наведено графіки залежностей площі лейкосапфіру, вкритої подвійною плівкою Cr—Cu, від часу відпалу за різних температур (900—1100 °C).

Таким чином, подвійну плівку Cr—Cu можна застосовувати для з'єднання зразків з лейкосапфіру за температур до 1050 °C з тривалістю процесу паяння або зварювання тиском до 20 хв, і навіть за 1100 °C можна проводити ці процеси з'єднання, але обмежувати їх тривалість 10 хв.

Відпал суцільної вихідної плівки Cr—Cu на алюмооксидній кераміці (рис. 1, *б*) за температури 900 °C в часовому інтервалі 5—20 хв не привів до помітних змін в ній (рис. 4). Зі збільшенням температури відпалу до 1000 °C

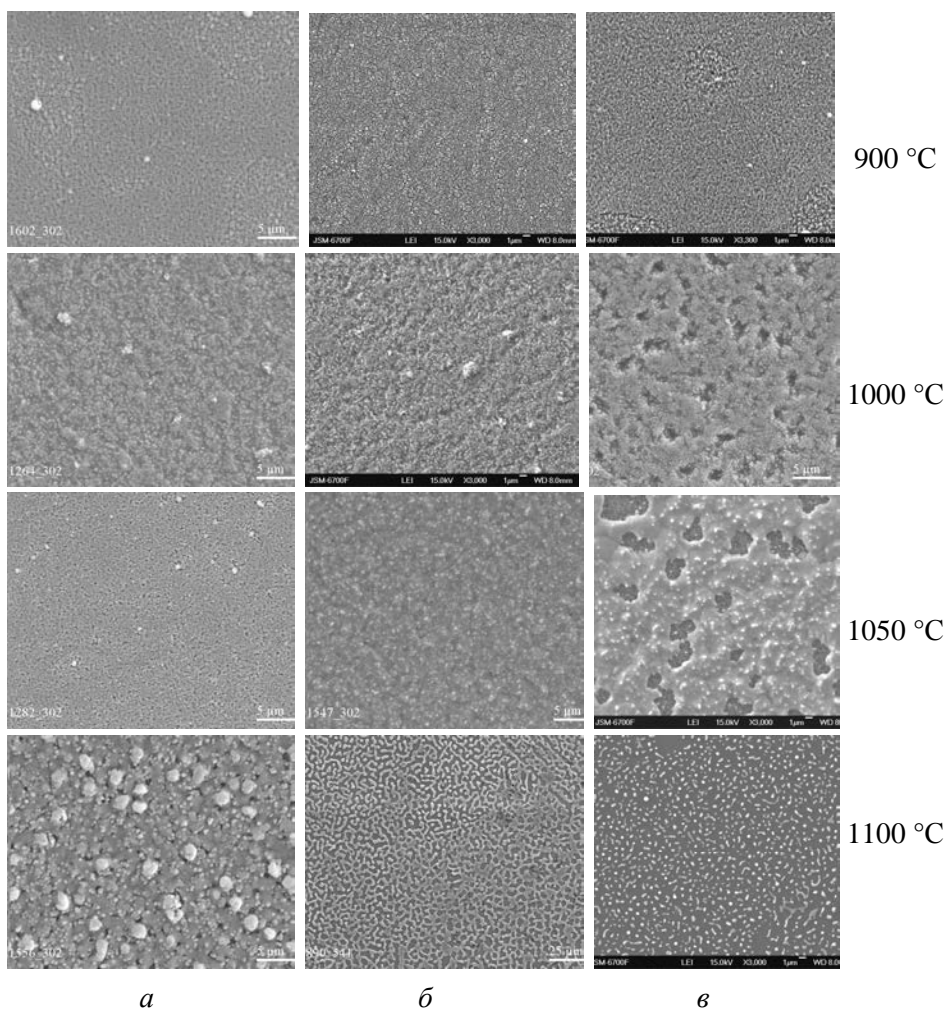


Рис. 2. SEM зображення (x3000) подвійної плівки хром—мідь на лейкосапфірі, відпаленої у вакуумі за температур 900—1100 °C протягом різних проміжків часу (хв): *a* — 5; *б* — 10; *в* — 20

Fig. 2. SEM image (x3000) chromium—copper double-film onto leucosapphire which was annealed in vacuum at temperature 900—1000 °C for different time intervals (min): *a* — 5; *б* — 10; *в* — 20

плівка почала потроху втрачати свою цілісність, але навіть після 20-хвилинної витримки площа розривів в плівці не перевищувала 10% загальної її площі (рис. 4). Після 5-хвилинного відпалу за температури 1050 °С плівка була практично суцільною, після 10-хвилинної витримки процес розпаду плівки трохи прискорився і після 20-хвилинної витримки вона розпалася на великі фрагменти, які ще були з'єднані між собою, вкриваючи 70% площі поверхні алюмооксидного зразка (рис. 4; 3, б). Відпал за температури 1100 °С суттєво інтенсифікував процес розпаду плівки. Так, після 5-хвилинного відпалу плівка вкривала близько 90% площі поверхні зразка, після 10-хвилинної витримки — 65%, а після 20-хвилинного відпалу плівка займала лише 58% площі поверхні зразка (рис. 4; 3, б).

Таким чином, подвійну плівку Cr—Cu можна застосовувати для з'єднання зразків як з алюмооксидної кераміки, так і з лейкосапфіру.

На рис. 3, б наведено графіки залежностей площі алюмооксидної кераміки, вкритої подвійною плівкою Cr—Cu, від часу відпалу за різних температур (900—1100 °С).

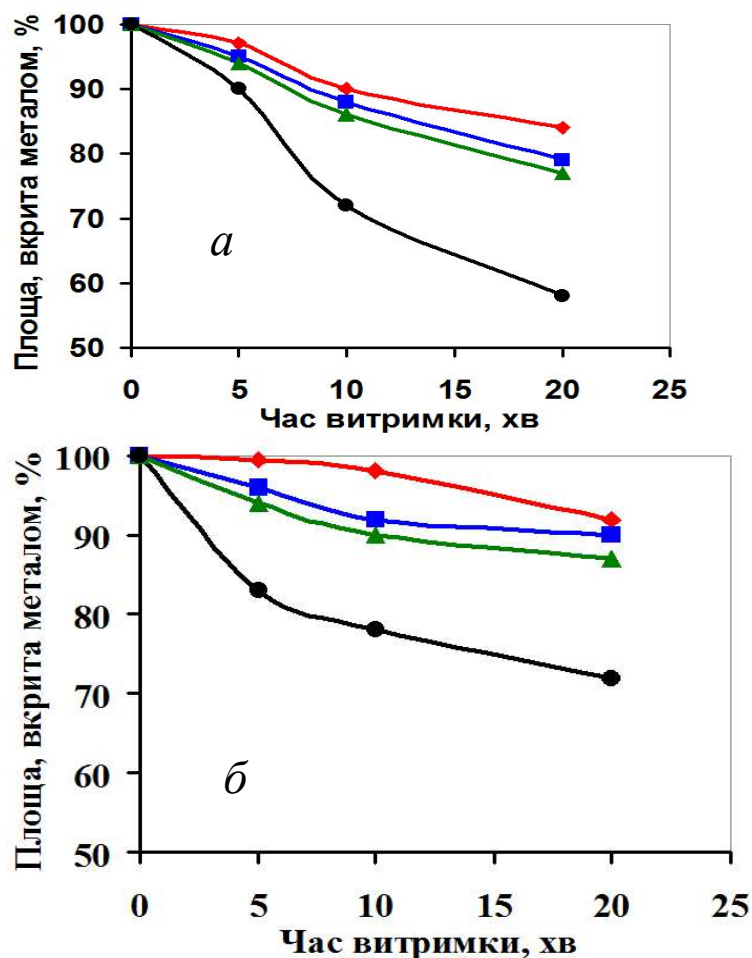


Рис. 3, а, б

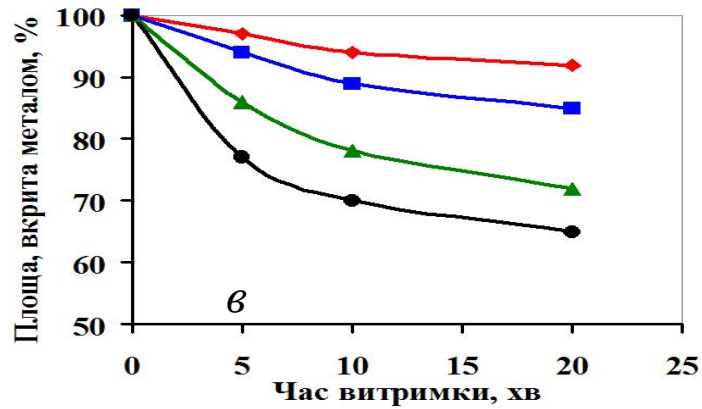


Рис. 3. Залежності площ лейкосафіру (а), алюмооксидної (б) та диоксидноцирконієвої керамік (в), вкритих подвійною хромомідною плівкою, від часу відпалу за різних температур (°C): ◆ — 900; ■ — 1000; ▲ — 1050; ● — 1100

Fig. 3. Leucosapphire (a), alumina ceramics (б) and zirconia ceramics (в) area covered by chromium-copper double-film dependence on annealing time at various temperatures (°C): ◆ — 900; ■ — 1000; ▲ — 1050; ● — 1100

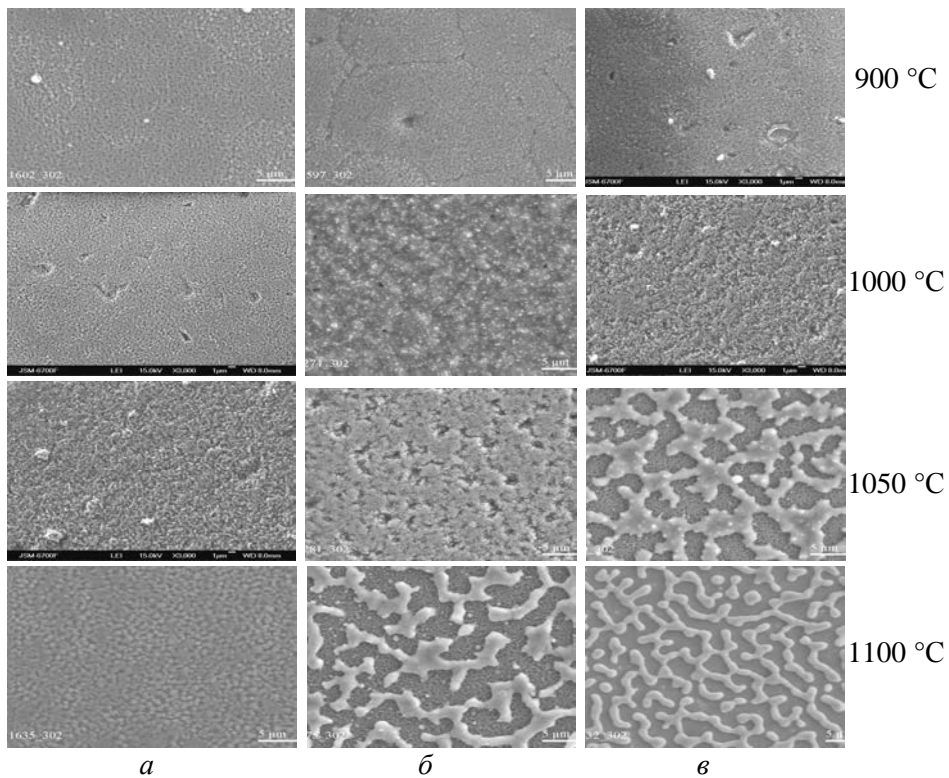


Рис. 4. SEM зображення (x3000) подвійної плівки хром—мідь на алюмооксидній кераміці, відпаленої у вакуумі за температур 900—1100 °C протягом різних проміжків часу (хв): а — 5; б — 10; в — 20

Fig. 4. SEM image (x3000) chromium—copper double-film onto alumina ceramics which was annealed in vacuum at temperature 900—1100 °C for different time intervals (min): а — 5; б — 10; в — 20

Подібно подвійним плівкам на двох попередніх оксидах вихідна суцільна плівка на діоксидноцирконієвій кераміці (рис. 1, *в*) залишалася суцільною після відпалу за температур 900 та 1000 °С, майже без розривів навіть після 20-хвилинної витримки (рис. 5), хоча в ній помітні спучування, які з'явилися після 10-хвилинного відпалу. В результаті відпалу за температури 1050 °С плівка почала спучуватися вже після 5-хвилинної витримки, а потім в ній виникли тріщини, величина площі яких після 20-хвилинного відпалу складала приблизно 30% від загальної площі плівки (рис. 5; 3, *в*). Відпал за температури 1100 °С, тобто за температури, вищій за температуру розплавлення міді (1083 °С), призвів до стрімкого розпаду плівки вже після 5-хвилинної витримки, а після 10-хвилинної витримки розпад плівки пришвидшився і вже після 20-хвилинного відпалу площа, вкрита краплями міді на поверхні хромової плівки, складала близько 65% площі плівки (рис. 5; 3, *в*).

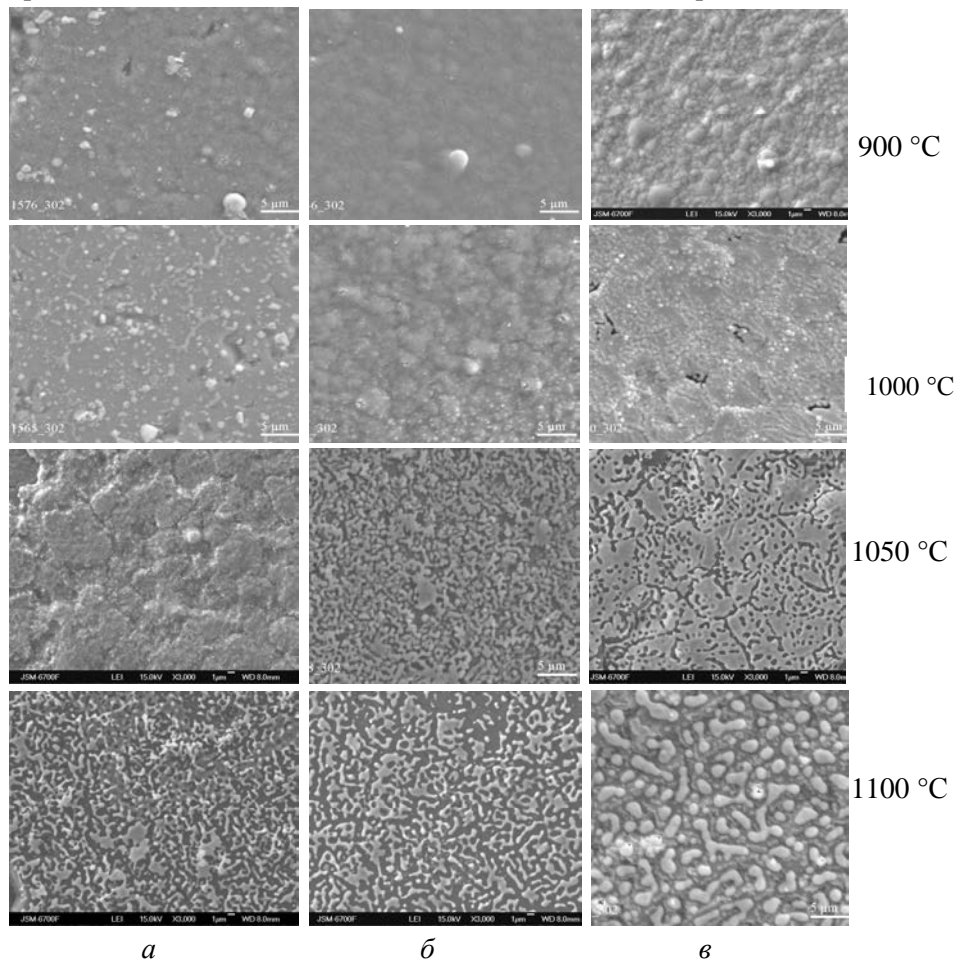


Рис. 5. SEM зображення (x3000) подвійної плівки хром—мідь на діоксидноцирконієвій кераміці, відпаленої у вакуумі за температур 900—1100 °С протягом різних проміжків часу (хв): *a* — 5; *б* — 10; *в* — 20

Fig. 5. SEM image (x3000) chromium—copper double-film onto zirconia ceramics which was annealed in vacuum at temperature 900—1000 °C for different time intervals (min): *a* — 5; *б* — 10; *в* — 20

На рис. 3, в наведено графіки залежностей площі діоксидноцирконієвої кераміки, вкритої подвійною плівкою Cr—Cu, від часу відпалу за різних температур (900—1100 °С).

Таким чином, подвійну плівку Cr—Cu можна застосовувати для з'єднання зразків з діоксидноцирконієвої кераміки за температур до 1100 °С з тривалістю процесу паяння або зварювання тиском до 20 хв.

Висновки

Дослідження подвійної хромомідної плівки дало змогу визначити, що ця плівка в основному зберігає свою щільність до 1050 °С, що дозволяє застосовувати її для зварювання тиском вкритих нею оксидних зразків за даної температури.

Визначено, що під час відпалу подвійної хромомідної плівки за температури 1100 °С розплавлена плівка міді розпадається на окремі краплі, які вкривають більш ніж половину площі металізаційного покриття оксидної підкладки. Це дає можливість з'єднувати такі зразки паянням з незначним навантаженням.

Побудовано кінетичні криві диспергування подвійної хромомідної плівки під час відпалу, користуючись якими можна підібрати оптимальні параметри режиму з'єднання (температура, час процесу з'єднання) металізованих керамічних зразків.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика диспергирования тонких хромомедных двойных пленок, нанесенных на лейкосапфир, алюмооксидную и диоксидноциркониевую керамики и отожженных в вакууме при температурах до 1100 °С и разных интервалах выдержки при каждой температуре (от 5 до 20 мин). Двойные пленки состояли из двух слоев: первый металлизированный слой представлял собой хромовую нанопленку толщиной 150 нм, нанесенную на поверхность оксида, а на нее был нанесен медный слой толщиной 1,5 мкм, который должен был служить в качестве припоя при соединении между собой металлизированных оксидных образцов. Установлено, что эти пленки остаются достаточно плотными при непродолжительном нагреве их до 1050 °С, а после отжига при 1100 °С распадаются сразу на отдельные капли, которые покрывают более половины площади оксидных подложек. Построены кинетические кривые диспергирования пленок на всех оксидах в зависимости от температуры отжига и времени выдержки при каждой температуре.

Ключевые слова: кинетика, диспергирование, хромомедная двойная пленка, отжиг, оксидный материал.

1. Рубашев М. А. Термостойкие диэлектрики и их спаи с металлами в новой технике / [М. А. Рубашев, Г. И. Бердов, В. Н. Гаврилов и др.]. — М. : Атомиздат, 1980. — 246 с.
2. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — Киев : Наук. думка, 1972. — 196 с.
3. Лашко Н. Ф. Пайка металлов / Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко. — М. : Машиностроение, 1967. — 368 с.

4. *Казаков Н. Ф.* Диффузионная сварка материалов. — М. : Машиностроение, 1976. — 312 с.
5. *Бачин В. А.* Теория, технология и оборудование диффузионной сварки. — М. : Машиностроение, 1991. — 352 с.
6. *Метелкин И. И.* Сварка керамики с металлами / И. И. Метелкин, М. А. Павлова, Н. В. Поздеева. — М. : Metallurgy, 1977. — 183 с.
7. *Евдокимов В. Р.* Диффузионная сварка охватывающего соединения алюмооксидной керамики с коррозионностойкой сталью / [В. Р. Евдокимов, С. Л. Каштанов, Л. Н. Ладос, С. Н. Шубин] // Сварочное производство. — 1995. — № 8. — С. 2—3.
8. *Заявка 60-239373 Японии. МКИ C04B37/02, B23K20/00.* Способ соединения оксида алюминия и металла / Сираканэ Масако, Накахаси Масако, Ямадзаки Тацуо. Заявл. 15.05.84. Оpubл. 28.11.85.
9. *Заявка № 380163 Японии. МКИ C04B37/02, B23K3/00.* Метод соединения металла и керамики / Намура Масару, Ито Юити, Канэя К. Заявл. 21.08.89. Оpubл. 04.04.91.
10. *Naidich Y.* High strength ceramics brazed joints: scientific and technological bases // Industrial Ceramics. — 1999. — **19**, No. 3. — P. 162—167.
11. *Найдич Ю. В.* Исследование процессов соединения (пайки) керамических материалов с использованием нанопленок металлов / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Т. В. Стецюк и др.] // Доп. НАН України. — 2007. — № 35. — С. 97—104.
12. *Найдич Ю. В.* Исследование структуры, морфологии и смачивания металлами металлических нанопленок, нанесенных на поверхность оксида алюминия с целью получения сварных и паяных соединений материалов на его основе / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк и др.] // Техника машиностроения. — 2006. — № 1. — С. 28—40.
13. *Якович В. М.* Многослойные покрытия / В. М. Якович, В. М. Комаровская // Инженерно-педагогическое образование в XXI веке: материалы XII Республиканской науч-практ. конф. молодых ученых и студентов БНТУ, Минск, 2016. — Ч. 2. — С. 215—218.
14. *Андреев А. А.* Эффективные наноструктурные многослойные покрытия для режущих инструментов и деталей медицинского назначения, работающих в динамическом режиме / А. А. Андреев, Г. И. Костюк, Н. А. Минаев // Авиационно-космическая техника и технология. — 2012. — № 2 (89). — С. 28—33.
15. *Зайцев С. В.* Исследование морфологии поверхности оксидированных пленок систем Ti—Nb / [С. В. Зайцев, Ю. В. Герасименко, М. В. Лобанов, А. М. Ховив] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2014. — **16**, № 2. — С. 153—167.
16. *Лобанова Т. А.* Инновационные технологии получения износостойких и трибоадаптируемых покрытий в индустрии наносистем / Т. А. Лобанова, А. О. Волхонский, И. В. Блинков // Инноватика и экспертиза. — 2013. — Вып. 1 (10). — С. 76—81.
17. *Великодный Д. В.* Тензоэффект в двухслойных пленках Cu/Cr и Fe/Cr / Д. В. Великодный, С. И. Проценко, И. Е. Проценко //

- Физическая инженерия поверхности. — 2008. — 6, № 1—2. — С. 37—42.
18. *Naveed M.* Investigation of the wear resistance properties of Cr/CrN multilayer coatings against sand erosion / M. Naveed, A. Obrosof, and S. Weib // Hindawi Publishing Corporation conf. Papers in Science Volume. — 2015. — Article ID 873543, 9 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/873543>.
 19. *Метфессель С.* Тонкие пленки, их изготовление и измерение. — М.-Л. : Госэнергоиздат, 1963. — 206 с.
 20. *Хаас Г.* Физика тонких пленок / Г. Хаас, Р. Э. Тун. — М. : Мир, 1968. — 2. — 305 с.

Надійшла 06.07.19

Gab I. I., Stetsyuk T. V., Kostyuk B. D.

Kinetics dispersion during annealing in vacuum of thin chromium-copper double-film deposited onto oxide materials

The kinetics dispersion of thin chromium-copper double films deposited onto leucosapphire, alumina and zirconia ceramics and annealed in vacuum at temperatures up to 1100 °C at different exposure intervals at each temperature (from 5 to 20 min) was studied. The double films consisted of two layers: the first metallized layer was a chromium nanofilm 150 nm thickness deposited onto oxide surface and a 1,5 μm thickness copper layer was deposited onto it, which was supposed to serve as a solder when the metallized oxide samples were joined together. It has been established that these films remain sufficiently dense when they are briefly heated to 1050 °C and after annealing at 1100 °C they decompose immediately into individual droplets that cover more than half of the area of oxide substrates. The kinetic curves of films decomposition on all oxides are constructed depending on the annealing temperature and the exposure time at each temperature.

Keywords: *kinetics, disintegration, chromium-copper double-film, annealing, oxide material.*