

Н. Ю. Таранец, В. П. Уманский*

СМАЧИВАЕМОСТЬ, АДГЕЗИЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КОНТАКТА В СИСТЕМАХ СЕРЕБРО—АЛМАЗ И (СЕРЕБРО—ПЛАТИНА)—АЛМАЗ

Исследована смачиваемость алмаза серебром, измерена механическая прочность сцепления капли с подложкой после охлаждения, а также изучено влияние добавок платины в расплав серебра на краевой угол и механическую прочность сцепления капли с подложкой. Показано, что добавка 10% (ат.) платины не влияет на смачиваемость алмаза серебром. Работа адгезии расплавов возрастает незначительно. Введение платины в расплав позволяет увеличить механическую прочность контакта капли с подложкой в 2,8 раза, что обусловлено возрастанием вклада химического взаимодействия на межфазной границе в работу адгезии.

Введение

Алмазы контактируют с расплавами металлов в целом ряде практических применений, например при изготовлении буровых коронок, режущего инструмента и т. д. Одна из важнейших отраслей, где используются алмазы, — ювелирная промышленность. В настоящее время при изготовлении ювелирных украшений алмазы крепятся механическим способом без применения пайки. Это обусловлено, прежде всего, отсутствием приемлемых припоев и технологий. Припой для пайки ювелирных изделий не должен содержать токсичные металлы. Содержание недорогих металлов также должно быть исключено или сведено к минимуму для повышения стоимости и ювелирной ценности изделия. Ряд драгоценных металлов включает серебро, золото и платину, то есть композиция идеального припоя для пайки ювелирных украшений должна включать только эти металлы.

Смачиваемость природных алмазов расплавами серебра и золота изучена в работах [1, 2]. По данным этих работ, серебро и золото не смачивают алмаз, формируя тупые краевые углы. Однако авторами было отмечено, что серебро смачивает алмаз лучше, чем золото, и проявляет более высокую работу адгезии. Смачиваемость алмаза расплавом платины не изучалась, так как температура плавления платины значительно выше температуры графитизации алмаза. О смачиваемости алмаза платиной можно косвенно судить по данным о смачиваемости графита расплавом этого металла [1]. Платина смачивает графит с краевым углом 87° , что обусловлено растворимостью графита (углерода) в расплаве.

Цель настоящей работы — исследование смачиваемости серебром естественной грани природного алмаза, не подвергавшейся предварительной механической обработке, с одновременным измерением прочности сцепления капли с подложкой после охлаждения и изучение влияния

* Н. Ю. Таранец — кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины; В. П. Уманский — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, там же.

добавки платины в расплав серебра на краевой угол и механическую прочность сцепления капли с подложкой. Практическая цель исследований — поиск припоя на основе серебра для пайки алмаза. Разрабатываемый припой не должен содержать драгоценные металлы и разъедать поверхность алмаза.

Известно, что низкий краевой угол является важным требованием для успешной пайки, так как способствует формированию надежного соединения. Однако надежное соединение может быть также получено при краевом угле $\sim 90\text{—}100^\circ$, если прочность механического контакта алмаза с металлом при этом достаточно высока. В этом случае соединение может быть получено с применением специальных методов (высокого давления и т. д.).

Методика экспериментов

Для экспериментов использовали кристаллы алмазов Якутского месторождения массой порядка 2 карата, серебро и платину чистотой не хуже 99,99%. Масса капель составляла $\sim 0,1$ г. Сплавы серебро—платина выплавляли предварительно в алундовых тиглях при температуре 1100°C в течение 10 мин.

Смачиваемость изучали методом покоящейся капли. Краевые углы измеряли на естественной грани алмаза (111). Грани перед опытом не подвергали механической обработке (шлифовке, полировке), очищали ацетоном и спиртом. Смачиваемость исследовали в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па на установке, описанной ранее [3]. Основная часть установки — горизонтальная печь сопротивления, состоящая из алундовой трубки, нагреваемой извне молибденовым нагревателем.

Краевые углы измеряли с точностью $\pm 2^\circ$ в течение изотермической выдержки 15 мин при 970°C для расплавов серебра и при 1100°C для расплавов серебро—платина. Представленные в таблице средние значения краевых углов, работы адгезии и механической прочности контакта (МПК) получены по результатам 19 измерений для серебра и 6 измерений для сплавов серебро—платина.

Работу адгезии рассчитывали по уравнению

$$W_a = \sigma_{lv} (1 + \cos \theta), \quad (1)$$

где W_a — работа адгезии; σ_{lv} — поверхностное натяжение расплава; θ — краевой угол.

Данные по поверхностному натяжению серебра брали из работы [4] (920 мН/м). Поверхностное натяжение расплавов Ag + 10% (ат.) Pt при температуре 1100°C (962 мН/м) рассчитывали по уравнению А. А. Жуховицкого для совершенных растворов [5]

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{x_{iw}}{x_i}, \quad (2)$$

где σ , σ_i — поверхностное натяжение раствора и i -го чистого компонента соответственно; R — газовая постоянная; T — температура; w_i —

**Краевые углы, работа адгезии и механическая прочность контактов
в системе серебро—алмаз и (серебро—платина)—алмаз**

**Contact angles, work of adhesion and mechanical contacts strength for
silver—diamond and (silver—platinum)—diamond systems**

Металл	Краевой угол Θ^* , град	Среднее значение Θ , град	Стандартное отклонение	Работа адгезии W_{a2} , мДж/м ²	Среднее значение W_{a2} , мДж/м ²	Стандартное отклонение	Механическая прочность контакта МПК**, МПа	Среднее значение МПК, МПа	Стандартное отклонение
Ag	112	112	4	575	571	61	4	22	22
	106			667					
	118			488					
	112			575					
	113			561					
	118			488					
	113			561					
	112			575					
	116			517					
	107			651					
	118			488					
	112			575					
	118			488					
	106			667					
	112			575					
	113			561					
	110			605					
113	561								
106	667								
Ag + +10% (ат.) Pt	118	111	4	510	613	58	45	61	13
	108			665					
	112			602					
	108			665					
	110			634					
	112			602					

* Краевой угол измеряли при 970 °С для Ag и при 1100 °С для сплава Ag + 10% (ат.) Pt.

** МПК измеряли при комнатной температуре.

площадь, занимаемая молекул i -го компонента в виде мономолекулярного слоя; x_i и x_{iw} — концентрации i -го компонента в объеме и в поверхностном слое. Значения поверхностного натяжения и плотность расплавов чистых металлов брали из работы [4].

Прочность контакта металл—алмаз измеряли для всех исследованных образцов при комнатной температуре. Образцы испытывали при отрыве на испытательной машине Р-0,5 с помощью устройства, представленного на рис. 1. Скорость нагружения образцов составляла 2 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Средний краевой угол для серебра, полученный в настоящей работе, составляет 112° . Данная величина несколько ниже полученных в работах [1, 2] (120 и 126° соответственно). Это, по-видимому, обусловлено различной подготовкой поверхности кристаллов к экспериментам в работах [1, 2] и настоящем исследовании.

В таблице представлены все данные по краевым углам, полученные для системы серебро—алмаз, по работе адгезии расплавов к алмазу и механической прочности контакта серебро—алмаз при комнатной температуре. В таблицу включены средние величины полученных результатов и стандартное отклонение.

Наблюдаемое невысокое значение работы адгезии для данной системы объясняется следующим. Известно, что работа адгезии W_a включает два слагаемых:

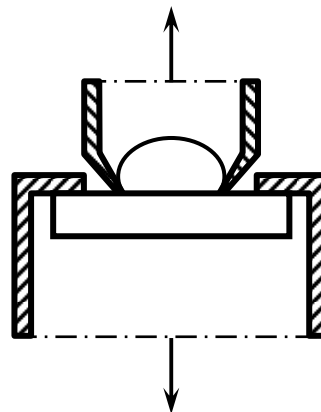
$$W_a = W_{a \text{ хим}} + W_{a \text{ ВДВ}}, \quad (3)$$

где $W_{a \text{ хим}}$ и $W_{a \text{ ВДВ}}$ — работа адгезии, обусловленная процессами химического взаимодействия и действием дисперсных сил Ван дер Ваальса на межфазной границе соответственно. $W_{a \text{ ВДВ}}$, как правило, на порядок ниже $W_{a \text{ хим}}$. В случае взаимодействия серебро—алмаз первое слагаемое пренебрежимо мало. Это обусловлено тем, что растворимость углерода в серебре составляет $0,036\%$ (ат.) при температуре плавления [6] и потому что химические соединения серебра с углеродом крайне нестабильны, например $\Delta H_f^0(\text{Ag}_2\text{C}_2) = +350$ кДж/моль [7]. Таким образом, второе слагаемое уравнения (3), а именно физическое взаимодействие, определяет невысокие значения работы адгезии.

Следует отметить плохую воспроизводимость данных по МПК, притом, что данные по величине краевого угла показывают удовлетворительную воспроизводимость. Данные по МПК образцов серебро—алмаз обрабатывали статистически методом Вейбулла. На рис. 2 представлен график Вейбулла: $\ln(\ln(1/(1 - P_i))) = f(\ln \sigma_i)$, где $P_i = (i/(N + 1))$, и N — суммарное число испытанных образцов. Величина модуля Вейбулла очень низкая ($m = 1,05$), что является результатом плохой воспроизводимости данных. Причины разброса величин краевых углов не ясны в настоящее время. Одной из возможных причин может быть то обстоятельство, что прочность контакта в данном случае определяется физическим взаимодействием и гораздо ниже прочности соединения для систем, в которых имеет место химическое

Рис. 1. Схема устройства для проведения испытаний при отрыве для образцов металл—алмаз

Fig. 1. Scheme of the device for tensile tests for the metal—diamond samples



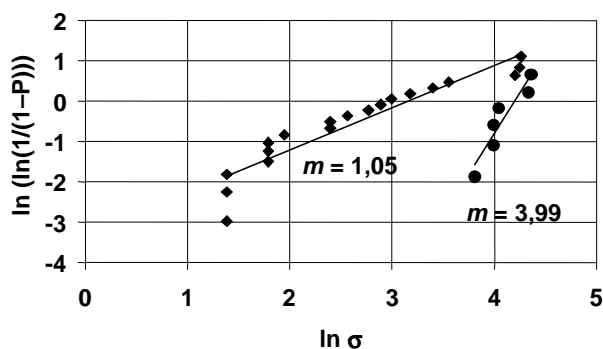


Рис. 2. График Вейбулла для прочности (МПа) контактов серебро—алмаз (■) и (Ag + 10% (ат.) Pt)—алмаз (●)

Fig. 2. Weybull plot for the mechanical (MPa) contact strength for the silver—diamond (■) and (Ag + 10% (at.) Pt)—diamond (●) samples

взаимодействие на межфазной границе. Этот факт в сочетании с возможными ошибками при подготовке и проведении механических испытаний может создавать большой разброс данных.

Принимая во внимание имеющиеся к настоящему времени результаты исследований по пайке алмазов, можно предположить, что механическая прочность контакта серебро—алмаз должна возрасти или, по крайней мере, стабилизироваться с введением в расплав серебра компонента, химически взаимодействующего с углеродом [8]. В ряду драгоценных металлов, применяемых для изготовления ювелирных изделий (Ag, Au, Pt), таким металлом является лишь платина. Платина не образует стабильных химических соединений с углеродом, но в жидком состоянии растворяет до 16,8% (ат.) углерода [6]. Как уже упоминалось, платина смачивает графит с краевым углом 87°. Механическая прочность контакта чистая платина—алмаз не может быть исследована, поскольку температура плавления платины выше температуры графитизации алмаза (1200 °С). Расплав Ag + 10% (ат.) Pt был выбран как содержащий максимально возможное для исследований в контакте с алмазом количество платины (температура плавления этих расплавов не превышает 1100 °С).

Данные по краевым углам, работе адгезии, МПК в системе (Ag + 10% (ат.) Pt)—алмаз представлены в таблице. Следует отметить, что платина в исследуемом количестве не влияет на краевой угол смачивания алмаза серебром. Работа адгезии серебряно-платиновых расплавов несколько выше в сравнении с расплавом серебра, поскольку с введением платины возрастает поверхностное натяжение расплава. Результаты показывают, что присутствие платины в расплаве стабилизирует МПК металл—алмаз при комнатной температуре. Среднее значение МПК возрастает в 2,8 раза. Результаты статистической обработки данных для расплавов (серебро—платина)—алмаз методом Вейбулла представлены на

рис. 2. Модуль Вейбулла, а следовательно, и воспроизводимость результатов возрастает в 3,8 раза и составляет 3,99.

Очевидно, что улучшение воспроизводимости данных по МПК с введением платины в расплав серебра является результатом возрастания вклада химического взаимодействия на межфазной границе в работу адгезии.

Выводы

Изучена смачиваемость и работа адгезии в системах Ag—алмаз и (Ag + 10% (ат.) Pt)—алмаз. Показано, что добавка 10% (ат.) платины не влияет на смачиваемость алмаза серебром. Работа адгезии расплавов возрастает незначительно.

Механическая прочность контакта металл—алмаз измерена для образцов серебро—алмаз и (серебро—платина)—алмаз. Введение платины в расплав позволяет повысить МПК в 2,8 раза и значительно увеличить воспроизводимость данных по МПК, что обусловлено возрастанием вклада химического взаимодействия на межфазной границе в работу адгезии.

РЕЗЮМЕ. Досліджено змочуваність алмазу сріблом, виміряна механічна міцність контакту краплі з підкладкою після охолодження, а також вивчено вплив додатку платини в розплав срібла на крайовий кут та механічну міцність контакту краплі з підкладкою. Показано, що додаток 10% (ат.) платини не впливає на змочуваність алмазу сріблом. Робота адгезії розплавів майже не збільшується. Додаток платини в розплав приводить до зростання механічної міцності контакту краплі з підкладкою у 2,8 рази, що зумовлено зростанням вкладу хімічної взаємодії на міжфазній границі в роботу адгезії.

1. *Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А.* Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. — К.: Наук. думка, 1967. — 86 с.
2. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б., Полянская Н. Д.* Смачиваемость разных граней алмаза металлами, химически инертными к углероду // Сверхтвердые материалы. — 1985. — **37**, № 17. — С. 17—18.
3. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
4. *Ниженко В. И., Флока Л. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
5. *Жуховицкий А. А.* Поверхностное натяжение растворов // Журн. физ. химии. — 1944. — **18**, № 5/6. — С. 214—238.
6. *Лякишев Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. — М.: Машиностроение, 1996. — 713 с.

7. Куликов И. С. Термодинамика карбидов и нитридов: (Справ.). — Челябинск: Металлургия, 1988. — 156 с.
8. Найдич Ю. В., Уманский В. П., Лавриненко И. А. Прочность алмазо-металлического контакта. — К.: Наук. думка, 1988. — 134 с.

Поступила 11.10.07

Taranets N. Yu., Umanskiy V. P.

Wettability, adhesion and mechanical contact strength for silver—diamond and (silver—platinum)—diamond systems

Wettability of diamond was investigated by silver melts as well as mechanical contact strength between silver drop and substrate after cooling. The wettability and the mechanical contact strength were also measured for platinum-silver melts in contact with diamond and platinum influence on the values under study was estimated. It was found that additions of 10% (at.) of platinum do not influence the diamond wettability by silver. Work of adhesion of the melts increases insignificantly. Platinum additions to the silver promote an increase in the mechanical contact strength between the drop and the substrate. That results from increase of contribution of chemical interaction at the interface to the work of adhesion.