НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДУРОВ
Олексій Вікторович

Гриф
Прим. №

УДК 544.722.54:661.882’022-14:666.185:661.883.2:54-143

ДИСЕРТАЦІЯ

ЗМОЧУВАННЯ ТА КОНТАКТНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ, ЩО МІСТЯТЬ ДІОКСИДИ ЕЛЕМЕНТІВ IVb ГРУПИ (TiO_2, ZrO_2, HfO_2) ТА МЕТАЛЕВИЙ РОЗПЛАВ

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія
Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Консультант:
академік НАН України,
доктор технічних наук
професор Найдіч Ю.В.

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Дуров О.В. Змочування та контактна взаємодія в системах, що містять діоксиди елементів IVb групи (TiO_2, ZrO_2, HfO_2) та металевий розплав. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія». — Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2025.

Досліджено особливості та закономірності змочування та контактної взаємодії в системах, що містять металевий розплав та матеріали на основі TiO_2, ZrO_2 або HfO_2.

Вперше систематично досліджено змочування монокристалічного TiO_2 розплавами Al, Cu, Ag, Au, Ge, Si, Sn, Pd, Ni, Co, Fe. Виявлено аномально високе змочування в контактній парі TiO_2 / розплав заліза, спеціальні дослідження дозволили пояснити це явище формуванням другої рідини в системі залізо-титан-кисень в умовах експерименту з утворенням потрійної сполуки — псевдобрукіту. Аналогічні явища спостерігалися для контактної пари TiO_2 / розплав кобальту при досягненні температури плавлення CoO з утворенням потрійних сполук кобальт-титан-кисень.

Вперше досліджено змочування TiO_2 розплавами срібло-мідь-титан і срібло-мідь-цирконій, досягнуте високе змочування, спостерігалися ознаки відновлення TiO_2 до нижчих оксидів титану. Проте формування рихлого перехідного шару продуктів реакції розплаву з підкладкою не дозволяє використовувати ці та інші сплави, що містять титан або цирконій, в якості припоїв. Досліджено змочування TiO_2-кераміки розплавами, що містять в якості активних компонентів ванадій або ніобій. Досягнуто змочування, достатнє для паяння, отримані відносно міцні паяні з’єднання.

Вперше систематично досліджено змочування HfO_2 чистими металами, крайові кути змочування корелюють зі спорідненістю металу до кисню. Спостерігалася взаємодія HfO_2 з залізом, що супроводжувалася дифузією

окисненого заліза вглиб оксиду. Також спостерігалася взаємодія платини і паладію з катіонами гафнію, що сприяло відновленню стехіометрії HfO_2 після втрати кисню при нагріванні в вакуумі.

Вперше досліджено змочування HfO_2-кераміки розплавами системи срібло-мідь-титан. Досягнуто високе змочування, мікроструктурні дослідження підтвердили роль адсорбції титану в забезпеченні змочування, а також розшарування розплаву. Досліджено змочування HfO_2-кераміки стандартним припоєм Cu-Sn-Pb-Ti. Крайові кути змочування достатні для проведення операції паяння. Отримані паяні з'єднання.

Вперше вивчено процес розповсюдження зони з дефіцитом кисню в об'ємі ZrO_2- та HfO_2-кераміки при контакті з активними металевими розплавами безпосередньо в умовах експерименту. Підтверджено дифузійну природу процесу.

Вперше детально вивчено взаємодію розплавів паладію і платини з діоксидом цирконію в контексті впливу на стехіометрію ZrO_2. Контакт з розплавом паладію сприяє відновленню стехіометрії діоксиду цирконію після втрати ним кисню внаслідок розчинення «надлишкового» цирконію в розплаві, проте даний процес вповільнюється з часом, ймовірно через утворення на міжфазній межі шару сполук системи паладій-цирконій-кисень. У випадку контакту з платиною також відновлювалася стехіометрія підкладки, крім того зазначено розтікання краплі при тривалій витримці, причому швидкість розтікання та товщина перехідних шарів на межі оксиду з металом зростали зі зменшенням розміру краплі. Спеціальні дослідження дозволяють запропонувати пояснення цього феномена: при температурі експерименту, яка становила 1800 °C, діоксид цирконію досить інтенсивно втрачає кисень, утворений в результаті «надлишковий» цирконій розчиняється в розплаві платини, таким чином його активує і сприяє поліпшенню змочування. Аналогічні результати отримані при взаємодії розплаву платини з діоксидом гафнію.

Виявлено, що у випадку, коли на одній підкладці одночасно розташовувалися краплі титану і платини, тобто процес відтоку кисню з ZrO_2 був інтенсифікований, розтікання платини відбувалося значно швидше. Вплив інтенсивної дестехіометрізації оксиду при контакті з активним металевим розплавом на змочування інертним металевим розплавом було перевірено для інших інертних розплавів (Cu, Ni, Ge, Si, Cu-Ga, Cu-Ge, Cu-Ni та ін.), для чого розроблена і використана схема «сендвіч», що забезпечує контакт однієї сторони пластинки з ZrO_2 або HfO_2 з активним металевим розплавом (Cu-Ti або Ni-Ti) і іншої сторони пластинки з рідкою краплею інертного металу або сплаву. Інертні метали добре змочують нестехіометричні підкладки, мікроструктурні дослідження свідчать про дуже інтенсивну взаємодію на контактних межах. Розчинення «надлишкових» цирконію або гафнію підтверджено мікроструктурними і рентгенівськими дослідженнями, а також термодинамічними розрахунками. По ZrO_2 найбільш інтенсивно розтікаються розплави германію і сплаву мідь-германій, що корелює з формуванням тугоплавких інтерметалідів в системі Zr-Ge. У випадку взаємодії міді або сплаву мідь-галій з нестехіометричним діоксидом гафнію спостерігалося утворення великої кількості твердої фази у об’ємі краплі.

Вперше вивчено вплив стехіометрії діоксиду цирконію на морфологію нанесених на його поверхню тонких плівок платини, паладію, нікелю, міді після відпалу в вакуумі. На стехіометричному діоксиді цирконію тонкі плівки збираються в острівці, на нестехіометричному реагують з підкладкою, при цьому утворюється нова фаза.

Виявлено, що при одночасній взаємодії ZrO_2 з активним та інертним металевими розплавами, як в схемі «сендвіч», виникає різниця потенціалів між металами, оскільки дана схема являє собою електрохімічну комірку: окиснювальна і відновна реакції розділені іонним провідником (ZrO_2). Процес вивчений для системи мідь/ZrO_2/мідь-титан, електрорушійна сила збільшується з масою міді.

Досліджено вплив пропускання електричного струму крізь міжфазні межі на змочування ZrO_2, TiO_2 і HfO_2 металевими розплавами для різних систем (ZrO_2/Cu/ZrO_2, ZrO_2/Cu/Mo, ZrO_2/Cu-Ga/ZrO_2, ZrO_2/Ni/ZrO_2, ZrO_2/Ni-Cr/ZrO_2, TiO_2/Cu/TiO_2, TiO_2/Cu/Mo, HfO_2/Cu/HfO_2, HfO_2/Ni/HfO_2, HfO_2/Ni-Cr/HfO_2). Якщо крапля металу розташована між керамічними пластинами, поліпшується змочування обох пластин за рахунок розчинення в розплаві цирконію, титану або гафнію з пластини, до якої підключений позитивний струмопідвід («позитивної»), при цьому її поверхня руйнується, розчиняючись в розплаві, на «негативній» утворюється товстий шар оксидів внаслідок потоку кисню в розплав під дією електрорушійних сил. Якщо крапля металу розташована між молібденовою і керамічної пластинами, то виявляється вплив полярності: у випадку підключення позитивного струмопідвода до кераміки відбувається її розчинення в розплаві, що призводить до поліпшення змочування, як і у випадку двох керамічних пластин, у випадку підключення до кераміки негативного струмопідвода в металі розчиняється кисень, що також покращує змочування, хоча і слабкіше. Розтікання прискорюється з підвищенням сили струму і температури. Пропускання струму випробувано для паяння ZrO_2-кераміки, найкращі результати отримані для розплаву нікель-хром. Отримані паяні з'єднання ZrO_2-кераміки з молібденом та жаростійкою сталлю.

Вивчено змочування ZrO_2, TiO_2, HfO_2, а також Al_2O_3, $BaTiO_3$, $AlPO_4$, CaF_2 розплавами срібло-мідь-кисень на повітрі. HfO_2 змочується краще, ніж ZrO_2, що після мікроструктурних і рентгенівських досліджень було пояснене особливостями взаємодії в контактних парах: адсорбційний шар оксиду міді, який забезпечує адгезію у системі, на міжфазній межі ZrO_2/Ag-Cu-O має острівцеву структуру, ймовірно, внаслідок взаємодії міді з Y_2O_3, що міститься в ZrO_2, на межі HfO_2/Ag-Cu-O перехідний шар рівномірніший, за рахунок чого досягнуто краще змочування. При контакті розплаву Ag-Cu-O з TiO_2 утворюється евтектика системи TiO_2-CuO, тому спостерігається розшарування рідини.

Вперше вивчено вплив пропускання струму крізь міжфазну межу на контактну взаємодію розплавів системи срібло-мідь-кисень з діоксидами цирконію, титану та гафнію в повітряному середовищі. Спостерігалося поліпшення змочування керамічного аноду в порівнянні з катодом у випадках ZrO_2 і HfO_2, що пояснене відновленням окисненої міді на катоді, в результаті адсорбційний шар оксиду міді на катоді тонкий та несуцільний, а на аноді. У випадку TiO_2 змочування при пропусканні струму погіршувалося, ймовірно, внаслідок насичення евтектики TiO_2-CuO оксидом титану при підвищенні температури, викликаному пропусканням струму.

Вивчено можливість паяння ZrO_2-кераміки за допомогою розплаву Ag-Cu-O на повітрі до металів, що мають високу адгезію з власними окалинами (жаростійка сталь, титан, цирконій, ніобій, Al_3Ti). Використано швидкісне паяння. Відносно міцні з’єднання отримані з ніобієм.

Досліджено можливість отримання високотемпературних з’єднань ZrO_2-кераміки. Розроблено методи паяння ZrO_2 розплавом нікель-хром-титан, зокрема метод розтікання розплаву нікель-хром по титановій пластині, розташованій на поверхні кераміки або у паяльному проміжку. Розроблено метод контактно-реактивного паяння ZrO_2-кераміки до ніобію через прошарок нікелю. Розроблено метод металізації поверхні ZrO_2-кераміки за допомогою інтерметаліду Al_3Ti, отримано металеве покриття на кераміці підвищеної жаростійкості.

Ключові слова: змочування, контактна взаємодія, діоксид титану, діоксид цирконію, діоксид гафнію, стехіометрія, метал-киснева технологія, паяння, металізація.

Annotation

Durov O.V. Regularities and features of wetting and contact interaction in systems containing dioxide of titanium, zirconium or hafnium and metal melt. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of chemical sciences on a specialty 02.00.04 "Physical chemistry". - I.M. Frantsevich Institute of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

Peculiarities and regularities of wetting and contact interaction in systems containing metal melt and materials based on TiO_2, ZrO_2 or HfO_2 was studied.

For the first time, the wetting of single-crystal $TiO_2$with Al, Cu, Ag, Au, Ge, Si, Sn, Pd, Ni, Co, Fe melts was systematically investigated. Abnormally high wetting in the contact pair TiO_2/ molten iron was revealed, special studies allowed to explain this phenomenon by the formation of a second liquid in the iron-titanium-oxygen system under the experiment conditions with the formation of a ternary compound — pseudobrukite. Similar phenomena were observed for the TiO_2/ cobalt melt contact pair when the melting point of CoO was reached with the formation of cobalt-titanium-oxygen ternary compounds.

Wetting of $TiO_2$with silver-copper-titanium and silver-copper-zirconium melts was studied for the first time, high wetting was achieved, and signs of TiO_2reduction to lower titanium oxides were observed. However, the formation of a loose transition layer reaction products of the melt with the substrate does not allow the use of these and other titanium or zirconium containing alloys as brazing fillers. Wetting of TiO_2ceramics with melts containing vanadium or niobium as active components was studied. Sufficient wetting for brazing was reached, and relatively strong brazed joints were obtained.

Wetting of HfO_2 with pure metals was systematically investigated for the first time, the wetting edge angles correlated with the affinity of the metal for oxygen. The interaction of HfO_2 with iron was observed, which was accompanied by the diffusion of oxidized iron into the oxide. The interaction of platinum and palladium with hafnium cations was also observed, which promoted to restore the stoichiometry of HfO_2 after the loss of oxygen when heated in vacuum.

Wetting of HfO_2 ceramics with the silver-copper-titanium system melts was studied for the first time. High wetting was reached, microstructural studies confirmed the role of titanium adsorption providing wetting, as well as stratification

of the investigated melt. Wetting of HfO_2 ceramics with standard Cu-Sn-Pb-Ti solder was investigated. The contact angles are sufficient for the brazing operation. Brazed joints obtained.

The process of the oxygen-deficient zone in the volume of ZrO_2 and HfO_2 ceramics propagation of in contact with active metal melts directly under experimental conditions was studied for the first time. The diffusion nature of the process is confirmed.

The interaction of palladium and platinum melts with zirconia in the context of the effect on ZrO_2 stoichiometry was studied in detail for the first time. Contact with the palladium melt promote to restore the stoichiometry of zirconia after it loses oxygen due to the dissolution of «excess» zirconium in the melt, but this process slows down over time, probably due to the formation at the interface of the palladium-zirconium-oxygen system compaund. In the case of contact with platinum, the stoichiometry of the substrate was also restored, in addition, the spread of the droplet during prolonged exposure was noted, and the flow rate and the thickness of the transition layers at the oxide-metal interface increased with droplet size decreasing. Special studies suggest an explanation of this phenomenon: at an experimental temperature of 1800 °C, zirconia loses oxygen quite intensely forming as a result «excess» zirconium dissolves in the platinum melt, thus activating it and promoting to improve wetting. Similar results were obtained for the interaction of platinum melt with hafnia.

It was found that in the case when titanium and platinum droplets were located on the same substrate at the same time, ie the process of oxygen outflow from ZrO_2 was intensified, platinum spreading was much faster. The effect of intense dextichiometrization of the oxide in contact with the active metal melt on wetting with an inert metal melt was tested for other inert melts (Cu, Ni, Ge, Si, Cu-Ga, Cu-Ge, Cu-Ni, etc.), for which used a scheme of "sandwich", providing contact of one side of the ZrO_2 or HfO_2 plate with active metal melt (Cu-Ti or Ni-Ti) and the other side of the plate with a liquid drop of inert metal or alloy. Inert metals intensively wet non-stoichiometric substrates, microstructural studies indicate a very intense

interaction at the contact interfaces. The dissolution of «excess» zirconium or hafnium is confirmed by microstructural and X-ray studies, as well as thermodynamic calculations. Germanium and copper-germanium alloys melts spread on ZrO_2 most intensively, it correlates with the formation of high-melting intermetallics in the Zr-Ge system. In the case of the interaction of copper or copper-gallium alloy with non-stoichiometric hafnia, the formation of a large amount of solid phase in the volume of the drop was observed.

The effect of stoichiometry of zirconia on the morphology of thin films of platinum, palladium, nickel, and copper after annealing in vacuum was studied for the first time. On the stoichiometric zirconia thin films are collected in the islet, on the non-stoichiometric one they react with the substrate, thus forming a new phase.

It was found that the simultaneous interaction of ZrO_2 with active and inert metal melts, as in the "sandwich" scheme, there is a potential difference between metals, because this scheme is an electrochemical cell: oxidation and reduction reactions are separated by an ionic conductor (ZrO_2). The process is studied for the system copper / ZrO_2 / copper-titanium, the electromotive force increases with the mass of copper.

The influence of electric current pass through interfaces on wetting of ZrO_2, $TiO_2$and HfO_2 with metal melts for different systems (ZrO_2/Cu/ZrO_2, ZrO_2/Cu/Mo, ZrO_2/Cu-Ga/ZrO_2, ZrO_2/Ni/ZrO_2, ZrO_2/Ni-Cr/ZrO_2, TiO_2/ Cu/TiO_2, TiO_2/Cu/Mo, HfO_2/Cu/HfO_2, HfO_2/Ni/HfO_2, HfO_2/Ni-Cr/HfO_2). If a drop of metal is located between the ceramic plates, the wetting of both plates improves due to the dissolution in the melt of zirconium, titanium or hafnium from the plate to which the positive current lead is connected («positive»), while its surface collapses, dissolving in the melt, on the «negative» a thick layer of oxides is formed due to the flow of oxygen into the melt under the action of electromotive forces. If a drop of metal is located between the molybdenum and ceramic plates, the effect of polarity reveals: in the case of connecting a positive current lead to the ceramic takes place its dissolution in the melt improving wetting as in the case of two ceramic plates, in the case of connecting a negative current lead to the ceramic, metals dissolve oxygen, which also

improves wetting, although weaker. Spreading accelerates with increasing current and temperature. Current pass was tested for ZrO_2 ceramic brazing, the best results were obtained for the nickel-chromium melt. Brazed joints of ZrO_2 ceramics with molybdenum and heat-resistant steel were obtained.

Wetting of ZrO_2, TiO_2, HfO_2, as well as Al_2O_3, $BaTiO_3$, $AlPO_4$, CaF_2 with silver-copper-oxygen melts in air was studied. HfO_2 is wetted better than ZrO_2, after microstructural and X-ray studies it was explained by the peculiarities of interaction in contact couples: the adsorption layer of copper oxide, providing adhesion in the system, at the ZrO_2 / Ag-Cu-O interface has an island structure, probably due to copper with Y_2O_3 contained in ZrO_2 interaction, at the HfO_2 / Ag-Cu-O interface transition layer is more uniform, so better wetting is achieved. When the Ag-Cu-O melt contacts with TiO_2, an eutectic of the TiO_2-CuO system is formed, so the liquid stratification is observed.

The effect of current pass through the interface on the contact interaction of silver-copper-oxygen system melts with zirconia, titania and hafna in the air was studied for the first time. There was an improvement in the wetting of the ceramic anode compared to the cathode in the cases of ZrO_2 and HfO_2, explaining by the reduction of oxidized copper at the cathode, as a result the adsorption layer of copper oxide at the cathode is thin and discontinuous at the anode. In the case of TiO_2, the wetting of the current flow was getting worse, probably due to the saturation of the TiO_2-CuO eutectic with titanium oxide at temperature increasing caused by the current pass.

The possibility of ZrO_2-ceramics brazing with Ag-Cu-O melt in air to metals with high adhesion to their own scales (heat-resistant steel, titanium, zirconium, niobium, Al_3Ti) was studied. High-speed brazing was used. Relatively strong joints were obtained with niobium.

The possibility of obtaining high-temperature of ZrO_2-ceramics joints was investigated. Methods of ZrO_2 brazing with nickel-chromium-titanium melt were developed, in particular, a method of nickel-chromium melt spreading on a titanium plate located on the ceramic surface or in the brazing gap. A method of contact-

reactive of ZrO_2-ceramics to niobium through a nickel layer brazing was developed. A method of ZrO_2-ceramic surface metallization with Al_3Ti intermetallide was developed, heat resistance metal coating on ceramic was obtained.

Key words: wetting, contact interaction, titania, zirconia, hafnia, stoichiometry, metal-oxygen technology, soldering, metallization.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS

1. **Durov O.V.**, Sydorenko T.V. Non-stoichiometry, Electrowetting and Contact Interaction of Zirconia, Titania or Hafnia with Metal Melts. *J. of Mater Eng and Perform*. 2020, 29, 4854-4863; (SCOPUS, **Q2**, doi.org/10.1007/s11665-020-04606-2). ***(Особистий внесок здобувача (далі ОВ)****:* експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
2. **Durov O.**, Stetsyuk T., Umanskyi O., Krasovskyy V., Poliarus O. Study of regularities and features of simultaneous contact interaction of active and inert metal melts with zirconia. *Composite Interfaces*. 2025, 32:3, 349-361. (SCOPUS, **Q2**, 10.1080/09276440.2024.2417161). (***OB***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
3. **Durov O.V.**, Stetsyuk T.V., Krasovskyy V.P. Mutual Influence of Contact Processes in the Simultaneous Interaction of Active and Inert Metal Melts with ZrO_2 Ceramics. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2024, 62:11-12, 745-756. (SCOPUS, **Q3**, doi.org/10.1007/s11106-024-00432-6). (***OB***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
4. **Durov O.V.**, Kostyuk B.D., Sydorenko T.V., Poluyanskaya V.V. The Influence of Zirconia Stoichiometry on the Morphology of Thin Metal Films Deposited on its Surface After Annealing in Vacuum. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2021, 60:3-4, 198-203; (SCOPUS, **Q3**, doi.org/10.1007/s11106-021-00228-y).

(***OB**:* експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).

5. **Durov O.V.**, Sydorenko T.V., Koval O.Y. Brazing of ZrO_2 Ceramics with Metallic Fillers Using Electrical Current. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2021, 60:5-6, 318-322; (SCOPUS, **Q3**, doi.org/10.1007/s11106-021-00242-0). (***OB***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
6. **Durov A.**, Karpec M., Sidorenko T., Kostyuk B., Naydich J. The Role of Stoichiometry in Contact Interaction of Zirconia with Metal Melts. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2017, 55:9-10, 612-616. (SCOPUS, **Q3**, doi.org/10.1007/s11106-017-9846-z). (***OB***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
7. **Durov O.V.**, Naidich Yu.V., Sydorenko T.V. Effect of Electric Current Passing Through the Interface on the Wetting of the ZrO_2 Ceramics with Silver-Copper-Oxygen melt in Air. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2015, 54:3-4, 201-203. (SCOPUS, **Q3**, doi.org/10.1007/s11106-015-9699-2). (***OB***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).*
8. **Durov A.** Wetting of Hafnium Dioxide by Pure Metals. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2011, 50:7-8, 552-556. (SCOPUS, **Q3**, doi.org/10.1007/s11106-011-9358-1). (***OB***: експериментальне дослідження, обробка результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
9. **Durov O.V.**, Stetsyuk T.V. Morphology of titanium, zirconium and hafnium nanofilms deposited onto zirconia ceramic at annealing in vacuum. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2024, 25:2, 255-262. (SCOPUS, **Q3**, doi.org/10.15330/pcss.25.2.255-262).
10. **Durov O.V.**, Stetsyuk T.V. Morphology of titanium nanofilms onto sapphire at annealing in vacuum. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2025, 26:1, 78-83. (SCOPUS, **Q3**,

doi.org/10.15330/pcss.26.1.78-83). (***ОВ***: дослідження мікроструктур, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті).

11. **Durov A. V.**, Gab I.I., Stetsyuk T. V. Application of niobium and niobium-containing alloys to join ceramic materials. *Welding international*. 2012, 26:2, 138-142. (SCOPUS, **Q3**, doi.org/10.1080/09507116.2011.600054). (***ОВ***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів).

Статті у фахових виданнях

12. **Дуров А.В.**, Коваль А.Ю. Исследование смачивания диоксида гафния сплавами системы серебро-медь-титан. *Металлофизика и новейшие технологии.* 2011, 33, 577-582. (**Q3**). (***ОВ***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті).
13. **Дуров А.В.**, Найдич Ю.В., Красовский В.П. Кинетика дестехиометризации ZrO_2- и HfO_2-керамик при контакте с активными металлическими расплавами. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2019, 52, 8–14. (***ОВ***: участь у експериментальному дослідженні, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
14. **Дуров А.В.** Контактное взаимодействие металлов с диоксидом титана. Обзор. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2017, 50, 105-143. (***ОВ***: підбір та аналіз літературних даних).
15. **Дуров А.В.**, Сидоренко Т.В. Влияние пропускання электрического тока на смачивание ZrO_2-керамики металлами в вакууме. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2016, 49, 113-118. (***ОВ***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
16. **Дуров А.В.** Роль стехиометрии в процессах смачивания и контактного взаимодействия для системы расплав никеля–диоксид циркония. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2015, 48, 49-54. (***ОВ***: експериментальне дослідження, обробка результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).

17. **Дуров О.В.,** Костюк Б.Д., Сидоренко Т.В. Влияние стехиометрии диоксида циркония на морфологию нанесенных на его поверхность тонких пленок благородных металлов после отжига. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2014, 47, 84-88. (***ОВ***: дослідження мікроструктур, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
18. **Дуров А.В.** Пайка керамик TiO_2 и HfO_2. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2012, 45, 104-109. (***ОВ***: аналіз літературних даних, експериментальне дослідження, обробка результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
19. Найдич Ю. В., **Дуров А.В.,** Сидоренко Т. В., Карпец М. В., Коваль А. Ю., Красовский В. П., Цебрий Р.И., Заславський О.М. Смачивание и контактное взаимодействие в системах неметаллический материал – сплавы серебро-медь-кислород. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2011, 44, 14-29. (***ОВ***: підготовка експериментальних зразків, дослідження мікроструктур, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті).
20. **Дуров А.В.**, Сидоренко Т.В., Коваль А.Ю. Смачивание рутила некоторыми чистыми металлами и сплавами серебро-медь-титан. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2010, 43, 72-76. (***ОВ***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів та написання тексту статті).
21. **Дуров А.В.**, Бойко В.Ю. Металлизация оксидной керамики с помощью интерметаллида Al_3Ti. *Адгезия расплавов и пайка материалов*, 2009, 42, 90-94. (***ОВ***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).

Статті, які додатково відображають результати дисертації

22. **Durov O.V.**, Sydorenko T.V., Koval O.Y. Influence of Electric Current Passing Through Interface on Wetting of Zirconia with Metals. *Proceedings of International Brazing & Soldering Conference (IBSC -2018).* 2018, 317-322. (***ОВ***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).

23. Naidich Yu.V., Krasovskyy V.P., **Durov O.V.**, Sydorenko T.V. Wettability and brazing of iono-ionocovalent ceramic materials by metal alloys containing electronegative elements. *Proc. of 6th Int. Brazing and Soldering conf. — Long Beach, CA, USA*. 2015, 40-48. (***OB***: підготовка експериментальних зразків, дослідження мікроструктур, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
24. **Durov O.V.**, Sydorenko T.V. Wetting of some nonstoichiometric oxide ceramic materials by liquid metals. *E-MRS FALL MEETING: proceedings. — Warsaw, Poland*. 2013, 121-127. (***OB***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
25. **Durov O.V**., Sydorenko T.V. Wetting of some nonstoichiometric oxide ceramic materials by liquid metals. *Proceedings E-MRS FALL MEETING*. 2012, 184-189. (***OB***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
26. **Дуров О.В.**, Сидоренко Т.В., Коваль А.Ю. Дослідження процесу змочування диоксиду титану деякими металічними розплавами. *Реальність та перспективи матеріалознавства: матеріали ІІ-ї конференції , Переяслав-Хмельницький*. 2011, 68-72. (***OB***: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
27. Сидоренко Т.В., **Дуров О.В.**, Найдіч Ю.В. Вплив середовища на процеси змочування металічними розплавами деяких керамічних матеріалів. *Збірник наук. праць ХДУ «Теорія і практика сучасної хімічної технології», Херсон*. 2010, 89-92. (***OB***: підготовка експериментальних зразків, обробка результатів).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

28. **Durov O.V.**, Sydorenko T.V., Koval O.Y. Possibility of ZrO_2-ceramic with metal filler brazing using electrical current pass. *6th Internat. Conf. HighMathTech 2019, October 28-30, 2019, Kyiv, Ukraine*. Abstract, p. 175.
29. **Durov O.V.**, Kostyuk B.D., Sydorenko T.V., Poluyanskaya V.V. Effect of zirconia stoichiometry on interaction with thin metal films at annealing in

vacuum. *6th Internat. Conf. HighMathTech 2019, October 28-30, 2019, Kyiv, Ukraine*. Abstract, p. 168.

30. **Durov O.V.**, Sydorenko T.V., Naidich Yu.V. Non-stoichiometry, electrowetting and contact interaction of zirconia, titania or hafnia with metal melts. *EUROMAT-2019, September 1-5, 2019, Stockholm, Sweden*. Abstract book, p. 2087 .
31. **Durov O.V.**, Naidich Yu.V., Sydorenko T.V., Karpets M.V., Koval O.Yu. Wetting and Contact Interaction of Iron Triad Metal Melts to Rutile. *E-MRS FALL MEETING, 2015, Warsaw, Poland*. Aabstracts, p. 88.
32. **Durov O.V.**, Kostyuk B.D., Sidorenko T.V. Influence of zircomia stoichiometry on structure of noble metals thin films on its surface after heating. *E-MRS FALL MEETING, 2014, Warsaw, Poland*. Aabstracts, p. 24.
33. **Дуров А.В.**, Найдич Ю.В., Сидоренко Т.В. Влияние электрического тока, пропущенного через межфазную границу, на смачивание оксидной керамики. *«Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применения, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», (MEE'2014)*. Киев: Тезисы докладов конференции, 2014. С. 71.
34. **Дуров А.В.**, Найдич Ю.В., Карпец М.В. Смачивание нестехиометрического ZrO_2 никелем. *«Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применения, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», (MEE'2014)*. Киев: Тезисы докладов конференции, 2014. С. 48.
35. **Durov O.V.**, Naidich Y.V., Sydorenko T.V. Influence of an electric current passing through the interface on wetting of the ceramic with silver-copper-oxygen melt on the air. *E-MRS FALL MEETING, 2013, Warsaw, Poland*. Aabstracts, p. 11.
36. **Дуров А.В.**, Найдич Ю.В., Сидоренко Т.В. Смачиваемость оксидов TiO_2, ZrO_2, HfO_2 расплавами системы серебро-медь-кислород. *Порошкова металургія: її сьогодні і завтра*. Київ: Тези доповідей, 2012. С. 16.

37. Naidich Y.V., **Durov O.V.**, Sydorenko T.V. Characteristic of wetting process some nonstoichiometric oxide ceramic materials by liquid metals. *E-MRS FALL MEETING, 2012, Warsaw, Poland*. Aabstracts, p. 17.

38. **Дуров А.В.**, Найдич Ю.В., Карпец М.В. Смачивание и контактное взаимодействие в системах TiO_2-металл и HfO_2-металл. *HighMatTech-2011*. Киев: Тезисы докладов конференции. 2011. С. 83

39. Найдич Ю.В., Габ И.И., Стецюк Т.В., Костюк Б.Д., **Дуров А.В.**, Куркова Д.И. Пайка и сварка давлением оксидной и нитридной керамики с использованием ниобия и ниобийсодержащих сплавов. *HighMatTech-2009*. Киев: Тезисы докладов конференции, 2009. С. 358.

40. Найдич Ю.В., Габ И.И., Костюк Б.Д., **Дуров А.В.**, Стецюк Т.В. Разработка способов соединения керамических материалов с использованием ниобия и сплавов, содержащих ниобий. *«Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности»*. Харьков: Тезисы докладов конференции, 2009. С. 46-47.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, скорочень і термінів 22
Вступ 23
РОЗДІЛ 1 Змочування оксидних матеріалів металевими розплавами і контактна взаємодія в цих системах 33
1.1 Загальні закономірності змочування неметалічних твердих тіл металевими розплавами 33
1.2 Змочуваність оксидних матеріалів металевими розплавами 36
1.3 З'єднання неметалевих матеріалів 40
1.4 Літературний огляд робіт з дослідження контактної взаємодії металів з матеріалами на основі TiO_2, ZrO_2, HfO_2 і методів їх з'єднання 42
1.4.1 Діоксид титану 42
1.4.1.1 Загальні властивості діоксиду титану 42
1.4.1.2 Контатна взаємодія TiO_2 з металами та з'єднання TiO_2-кераміки 48
1.4.2 Діоксид цирконію 60
1.4.2.1 Загальні властивості діоксиду цирконію 60
1.4.2.2 Контатна взаємодія ZrO_2 з металами та з'єднання ZrO_2-кераміки 68
1.4.3 Діоксид гафнію 104
1.4.3.1 Загальні властивості діоксиду гафнію 104
1.4.3.2 Контатна взаємодія HfO_2 з металами 111
РОЗДІЛ 2 Методики проведення досліджень. Обладнання 121
2.1 Методика вивчення змочування неметалевих матеріалів металевими розплавами 121
2.2 Вивчення контактної взаємодії діоксиду титану, діоксиду цирконію та діоксиду гафнію з металевими розплавами 123

2.3 Методика визначення міцності з'єднань 123
2.4 Апаратура 127
2.5 Матеріали і їх підготовка до досліджень 129
РОЗДІЛ 3 Взаємодія діоксиду титану з металевими розплавами 131
3.1 Змочування TiO_2 деякими чистими металами 131
3.1.1 Аномальне змочування рутилу металевими розплавами, що містять залізо 134
3.1.2 Змочування TiO_2 розплавом кобальту при високих температурах 144
3.2 Змочування і контактна взаємодія в системах, що складаються з TiO_2 і активного металевого розплаву 146
3.3 Паяння TiO_2-кераміки 156
РОЗДІЛ 4 Взаємодія HfO_2 з металевими розплавами 160
4.1 Змочування HfO_2-кераміки деякими чистими металами 160
4.2 Дослідження змочування діоксиду гафнію розплавами системи срібло-мідь-титан 166
4.3 Паяння HfO_2-кераміки стандартними припоями 171
РОЗДІЛ 5 Роль стехіометрії у процесах взаємодії матеріалів на основі ZrO_2 та HfO_2 з металевими розплавами 173
5.1 Кінетика втрати кисню ZrO_2- і HfO_2-керамікою при контакті з активними металевими розплавами 173
5.2 Взаємодія ZrO_2 і HfO_2 з благородними металами 178
5.2.1 Взаємодія ZrO_2 з паладієм 179
5.2.2 Взаємодія ZrO_2 з платиною 188
5.2.3 Взаємодія HfO_2 з платиною 198
5.3 Вплив інтенсивного відтоку кисню з матеріалів на основі ZrO_2 і HfO_2, спричиненого контактом з активним металевим розплавом, на змочування інертними металами 201
5.3.1 Експерименти за схемою «сендвіч» з ZrO_2-керамікою 204

5.3.2 Експерименти за схемою «сендвіч» з HfO_2-керамікою 218
5.4 Взаємний вплив контактних процесів при одночасній взаємодії активного та інертного металевих розплавів з ZrO_2-керамікою 227
5.5 Вплив стехіометрії діоксиду цирконію на взаємодію з тонкими плівками металів при відпалі у вакуумі 251
5.6 Різниця потенціалів при одночасній взаємодії ZrO_2-кераміки з інертним і активним металевими розплавами 258
5.7 Вплив пропускання електричного струму крізь міжфазну поверхню на контактну взаємодію ZrO_2, TiO_2 і HfO_2 з металевими розплавами 260
5.7.1 Вплив пропускання електричного струму крізь міжфазну поверхню на змочування ZrO_2-кераміки металевими розплавами 264
5.7.2 Вплив пропускання струму крізь міжфазні поверхні між ZrO_2-керамікою і металом на структуру контактних областей 272
5.7.3 Вплив пропускання струму крізь міжфазну поверхню на змочування TiO_2-кераміки розплавом міді 277
5.7.4 Вплив пропускання струму крізь міжфазну поверхню на змочування HfO_2-кераміки металевими розплавами 279
5.7.5 Застосування пропускання струму крізь міжфазні поверхні для паяння ZrO_2-кераміки в вакуумі 281
РОЗДІЛ 6 Взаємодія розплавів системи срібло-мідь-кисень з діоксидом титану, діоксидом цирконію та діоксидом гафнію в повітряному середовищі 287
6.1 Змочування матеріалів на основі TiO_2, ZrO_2 і HfO_2 розплавами системи срібло-мідь-кисень у повітрі 287

6.2 Вплив пропускання струму крізь міжфазні поверхні на контактну взаємодію розплавів системи срібло-мідь-кисень з діоксидами цирконію, титану та гафнію у повітрі 300
6.3 Можливість застосування метал-кисневої технології для паяння кераміки до металу у повітрі 318
РОЗДІЛ 7 Отримання високотемпературних з'єднань ZrO_2-кераміки 321
7.1 Можливість металізації і паяння ZrO_2 сплавами систем нікель-паладій і нікель-хром з різними активними добавками 321
7.2 Паяння ZrO_2-кераміки розплавами, що містять ніобій в якості активної добавки 327
7.3 Металізація та паяння ZrO_2-кераміки за допомогою інтерметаліду Al_3Ti 331
РОЗДІЛ 8 Вплив різних факторів на змочування і взаємодію на межі розділу фаз діоксидів елементів IVb групи (Ti, Zr, Hf) з металевими розплавами 335
ВИСНОВКИ 349
ЛІТЕРАТУРА 352

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

θ	— крайовий кут змочування;
W_A	— робота адгезії;
ΔG	— енергія Гіббса;
T	— температура;
t	— час;
КТР	— коефіцієнт термічного розширення;
СЕМ	— скануюча електронна мікроскопія;
SMSI	— strong metal-support interaction.

ВСТУП

Актуальність теми. Своєрідні властивості TiO_2, ZrO_2 і HfO_2 обумовлюють як науковий інтерес до матеріалів на їх основі, так і застосування в різних галузях.

Завдяки особливостям структури TiO_2 здатен втрачати кисень з утворенням значної кількості дефектів різних типів, що істотно впливає на властивості матеріалу.

Через низьку міцність TiO_2-кераміка мало використовується як конструкційна, проте знаходить широке застосування як функціональний матеріал у газових датчиках і сенсорах, в каталізаторах (у тому числі в якості носія металевих частинок), варисторах з відносно низькою напругою пробою. TiO_2 характеризується біосумісністю, тому він є перспективним матеріалом імплантів. Високий коефіцієнт заломлення TiO_2 обумовлює його застосування в оптичних покриттях, в ювелірній справі. Багато з цих застосувань передбачають щільний контакт TiO_2 з металом: струмопідводи датчиків та варисторів, покриття в імплантах, кріплення оптичних та ювелірних виробів. Взаємодія TiO_2 з металами досліджена для багатьох систем в різних умовах, проте переважна більшість робіт присвячена мікромасштабним процесам у контексті розробки каталізаторів або тонкоплівкових технологій. Взаємодія у макромасштабах розглянута у обмеженій кількості робіт, а контакт розплавленого металу з TiO_2 докладно вивчався лише для алюмінію та сплавів на його основі. Деякі ефекти сильніше проявляються у макромасштабах, де можна провести більш точні вимірювання параметрів взаємодії (в тому числі безпосередньо під час експериментів), тому дослідження змочування матеріалів на основі TiO_2 металевими розплавами є актуальним з точки зору отримання нових даних щодо взаємодії в цих системах та розробки технологій з’єднання.

ZrO_2 характеризується хімічною інертністю, високою рухливістю аніонів. Додавання структурно близьких оксидів до ZrO_2 дозволяє регулювати властивості матеріалів на його основі, зокрема отримувати кераміку з

підвищеною міцністю та термостійкістю. Рухливість аніонів сприяє високотемпературній електропровідності, тому матеріали з ZrO_2 застосовуються для виготовлення нагрівачів, датчиків кисню, паливних комірок, електролізерів. ZrO_2-кераміка має низькі коефіцієнт тертя і теплопровідність, підбором складу і умов виготовлення можна значно підвищити міцність і в'язкість руйнування. Тому вона широко використовується як конструкційний матеріал для виготовлення деталей двигунів, насосів, філь'єр, лез, протезів. Також ZrO_2 застосовують як вогнетрив, в електроніці, ювелірній справі, термобар'єрних покриттях. Значна частина цих застосувань передбачає щільний контакт з металом: вогнетриви для переплавлення металевих розплавів; контакти нагрівачів та електрохімічних пристроїв; з'єднання конструкційної кераміки, одним з найзручніших способів отримання яких є паяння металевими припоями. Тому контактна взаємодія ZrO_2 з металами вивчена досить докладно, проте мало розглянуті роль стехіометрії у міжфазних процесах для систем ZrO_2-метал, взаємозв'язок електрохімічних явищ та міжфазної взаємодії, можливості отримання високотемпературних та жаростійких з'єднань ZrO_2 з металами. Ці аспекти потрібно вивчити окремо.

Завдяки ефекту лантаноїдного стиснення (зменшення радіусів атомів та іонів через недостатнє екранування заряду ядра 4f-електронами), гафній є хімічним аналогом цирконію, відповідно, властивості HfO_2 і ZrO_2 дуже схожі. Однак температури фазових переходів HfO_2 значно вищі, що покращує його термостійкість і робить перспективною заміну ZrO_2 в таких областях, як виготовлення термобар'єрних покриттів, технологіях вогнетривів. Завдяки кращим електрофізичним властивостям HfO_2 замінює ZrO_2 в електрохімічних пристроях. Висока діелектрична проникність, широка заборонена зона, малі струми витоку, стійкість до пробою дозволяють використовувати HfO_2 як ізолятор (в конденсаторах, метал-кисень-напівпровідникових транзисторах, мемристорах тощо). Завдяки високому поглинанню повільних нейтронів HfO_2 застосовують в ядерній техніці, особливості світлопропускання обумовлюють

використання HfO_2 в оптиці і ювелірній справі. Значна частина виробів, що містять HfO_2, потребує щільного контакту оксиду з металом: електроди, покриття на металах, з'єднання конструкційної кераміки або закріплення ювелірних кристалів тощо. Оскільки матеріали на основі HfO_2 є відносно новими, їх взаємодія з металами досліджена дуже мало. Розробці методів з'єднання HfO_2-кераміки присвячена обмежена кількість робіт, хоча потреба в цих технологіях існує. Отже необхідне широке дослідження змочування та контактної взаємодії в системах HfO_2-метал (зокрема в контексті порівняння HfO_2 та ZrO_2, випробування методів з'єднання матеріалів на основі HfO_2).

Таким чином, вивчення міжфазної взаємодії в системах (TiO_2, ZrO_2, HfO_2) – металевий розплав, актуальне для розуміння природи цих процесів, розробки різних методів з'єднання керамік на основі TiO_2, ZrO_2 або HfO_2, отже становить фундаментальний та практичний інтерес для використання конструкційної та функціональної кераміки різноманітного призначення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті проблема матеріалознавства імені І.М. Францевича Національної академії наук України в рамках основних завдань фундаментальних і прикладних досліджень за держбюджетними темами ІІІ-34-07 (Ц) «Дослідження фізико-хімічних властивостей та створення нових припоїв (в тому числі без свинцевих) і технології паяння неметалевих (керамічних) матеріалів, вуглеграфітів та скла з використанням екзотермічних хімічних реакцій у міжфазній області; високих (1600 – 1800 °С) температур формування з'єднань; мартенситного перетворення для регулювання терморозширення металевої основи з отриманням деталей приладо- та машинобудування, а також космічної техніки» № держреєстрації 0107U002939 (2007 – 2011 рр.); ІІІ-2-10 «Розвиток фізико-хімічних (теоретичних) основ - термодинаміки, уявлень на атомно-електронному рівні явищ високотемпературного змочування, ефекту дезмочування, кінетики розтікання в системах металеві розплави/тверді тіла» № держреєстрації 0110U002348 (2010 – 2012 рр.); ІІІ-32-12 (Ц) «Розвиток теоретичних, технологічних та

конструкційних засад з′єднання неметалевих матеріалів – оксидних (зокрема ZrO_2 та HfO_2), сегнетоелектриків, кубічного BN та ін. паянням розплавленими припоями, твердофазним зварюванням, металокисневою технологією з розробкою нових припоїв (що містять Nb, Ta, Pt, Pd), та отримання деталей для експлуатації в жорстких умовах – високі температура, навантаження, вібрація» № держреєстрації 0112U002096 (2012 – 2016 рр.); ІІІ-3-14 «Розвиток наукових основ високотемпературної капілярності з можливим застосуванням обчислення з перших принципів адгезії та ступеню змочування, експериментальне дослідження адгезійної взаємодії оксидів металів IVa групи періодичної системи (SiO_2, GeO_2, SnO_2) на межі з металами та вивчення електрофізичних властивостей контакту» № держреєстрації 0114U002427 (2014 – 2016 рр.); ІІІ-32-17 (Ц) «Розвиток наукових основ і технологій з'єднання-паяння неметалевих матеріалів з металами в контактних системах Al-кварцове скло, Cu-AlN, кубічного BN-, алмаз- метали та інші зі значною різницею коефіцієнтів терморозширення розплавленими припоями, твердофазним зварюванням, металокисневою технологією з розробкою нових припоїв та методів паяння і отримання окремих вузлів та виробів для приладів різного призначення - інструментів та конструкційних матеріалів з надтвердих речовин» № держреєстрації 0117U002200 (2017 - 2021 рр.); ІІІ-2-18 «Дослідження електрокапілярних та адгезійних явищ в системах металічний розплав — напівпровідниковий оксид при високих температурах та отримання паяних з'єднань металевих електродів з поверхнею оксиду» № держреєстрації 0118U003064 (2018 – 2020 рр.); ІІІ–9–21 «Дослідження впливу домішок електронегативних та комплексоутворюючих елементів на капілярні та адгезивні властивості металевих розплавів в контакті зі сполуками з іонно-ковалентним та ковалентним типом хімічного зв'язку» № держреєстрації 0121U108719 (2021 – 2023 рр.); ІІІ-5-24 «Дослідження фізико-хімімчних властивостей припоїв на основі багатокомпонентних систем із різних металів і розробка технологій паяння керамічних матеріалів (оксидів, нітридів, боридів),

алмазу та просочення, отримання паяних виробів і інструменту з надтвердих матеріалів» № держреєстрації 0124U000985 (2024 – 2026 рр.).

Мета і задачі досліджень. *Метою роботи* є встановлення особливостей та закономірностей змочування і контактної взаємодії в системах, що складаються з твердого оксиду *d*-елемента IV групи Періодичної системи і металевого розплаву та використання отриманих результатів для розробки та вдосконалення ефективних методів паяння та металізації матеріалів на основі TiO_2, ZrO_2 або HfO_2

Для досягнення вказаної мети необхідне вирішення наступних *задач*:

- дослідити змочування TiO_2 і HfO_2 розплавами чистих металів, встановити загальні закономірності процесів на межах розділу фаз, зокрема впливу спорідненості чистих металів до кисню;
- в рамках хімічної теорії змочування дослідити можливості керування змочуванням TiO_2 і HfO_2 металевими розплавами шляхом введення у розплав хімічно активного компоненту (Ti, Zr, V або Nb) та проаналізувати взаємодію на міжфазних границях. Вивчити вплив концентрації активної добавки, часу витримки на характеристики процесу змочування. Випробувати для паяння матеріалів на основі TiO_2 та HfO_2 стандартні методи, розробити спеціальні припої та режими паяння;
- дослідити кінетику процесу розповсюдження області з дефіцитом кисню у об’ємі HfO_2-кераміки при контакті з металевим розплавом, що містить адгезійно-активний компонент (Ti) методом безпосереднього спостереження. Пояснити отримані результати з точки зору теорії дифузійних процесів;
- дослідити особливості взаємодії HfO_2 з розплавами благородних металів (Pt, Pd) у вакуумі, пояснити ефекти, пов’язані зі стехіометрією підкладок. Дослідити вплив нестехіометрії HfO_2 і ZrO_2 на змочування інертними металевими розплавами в умовах постійного відтоку кисню з твердого оксиду;
- дослідити вплив нестехіометрії ZrO_2 на морфологію тонких плівок металів, що вкривають його поверхню, при відпалі у вакуумі в залежності від

температури і тривалості відпалу. Дослідити вплив пропускання струму через систему оксид-метал на змочування TiO_2, ZrO_2 або HfO_2 металевими розплавами та роль стехіометрії оксидів у спостережуваних ефектах;

- вивчити змочування TiO_2-, ZrO_2- і HfO_2-кераміки розплавами системи Ag-Cu-O на повітрі, встановити вплив складу розплаву, часу витримки, пропускання струму, описати процеси, що відбуваються в цих системах. Розглянути можливість використання сплавів Ag-Cu-O для отримання паяних з'єднань кераміки з металом на повітрі;
- проаналізувати можливість отримання високотемпературних, у тому числі жаростійких, з'єднань ZrO_2-кераміки з металевими матеріалами. Випробувати для металізації ZrO_2 тугоплавкі сплави, зокрема жаростійкі інтерметаліди системи Ti-Al.

Об'єкт досліджень: крайові кути змочування твердих TiO_2, ZrO_2 і HfO_2 металевими розплавами та процеси, що відбуваються на межах розділу оксид/метал і в об'ємах контактних фаз, роль стехіометрії, з'єднання кераміки на основі TiO_2, ZrO_2 або HfO_2.

Предмет досліджень: змочування, мікроструктура контактних областей оксид-метал, методи з'єднання кераміки на основі TiO_2, ZrO_2 або HfO_2, зокрема з металевими матеріалами, морфологія тонких плівок.

Методи досліджень: вимірювання крайових кутів змочування методом лежачої краплі, оптична і електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз, вимірювання міцності при зсуві.

Наукова новизна отриманих результатів. *Вперше* проведено систематичне дослідження крайових кутів змочування TiO_2 та HfO_2 розплавами чистих металів (Al, Cu, Ag, Au, Ge, Si, Sn, Pd, Ni, Co, Fe) в широких інтервалах температур. Досліджено змочування HfO_2 розплавами Pt, Ti, Zr, V при температурах плавлення металів. Показано, що суттєву роль відіграє спорідненість металу до кисню.

Досліджено змочування TiO_2- та HfO_2-кераміки розплавами, що містять адгезійно-активні компоненти (системи Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-Zr, Cu-Zr, Ni-Nb, Ni-

V, Cu-Ni-Nb, Cu-Ni-V тощо). Показано, що HfO_2-кераміку до самої себе та до сталі можна паяти стандартними Ti-вмісними припоями. Для TiO_2 доцільно використовувати менш активні сплави, що містять V або Nb.

За методом безпосереднього спостереження вивчено процес розповсюдження зони з дефіцитом кисню в об'ємі HfO_2-кераміки при контакті з активними металевими розплавами. Підтверджено дифузійну природу процесів, показано, що для ZrO_2 та HfO_2 вони аналогічні.

Вивчено вплив постійного відтоку кисню з ZrO_2 та HfO_2, що забезпечувався контактом з активним металевим розплавом, на змочування інертними металами та сплавами (Pt, Cu, Ni, Ge, Si, Cu-Ga, Cu-Ge тощо). Виявлено, що дефіцит кисню у підкладці сприяє покращенню змочування завдяки взаємодії інертних металевих розплавів з «надлишковими» Zr або Hf твердих оксидів.

Вивчено вплив стехіометрії діоксиду цирконію на морфологію нанесених тонких плівок Pt, Pd, Ni, Cu після відпалу в вакуумі. Показано, що дефіцит кисню у підкладці перешкоджає фрагментації плівки.

Досліджено вплив пропускання постійного електричного струму через системи оксид-метал на крайові кути змочування HfO_2, TiO_2 і ZrO_2 металевими розплавами для різних схем дослідів (ZrO_2/Cu/ZrO_2, ZrO_2/Cu/Mo, ZrO_2/Cu-Ga/ZrO_2, ZrO_2/Ni/ZrO_2, ZrO_2/Ni-Cr/ZrO_2, TiO_2/Cu/TiO_2, TiO_2/Cu/Mo, HfO_2/Cu/HfO_2, HfO_2/Ni/HfO_2, HfO_2/Ni-Cr/HfO_2). Показано, що пропускання струму дуже суттєво впливає на змочування (досягалося повне розтікання). Процес залежить від полярності підключення електродів, сили струму, спорідненості металів до цирконію або гафнію, температури.

Вивчено змочування TiO_2, ZrO_2, HfO_2, а також Al_2O_3, $BaTiO_3$, $AlPO_4$, CaF_2 розплавами системи Ag-Cu-O у повітрі. Показано, що на змочування впливає адсорбція окисленої міді на міжфазних поверхнях, зокрема суцільність адсорбційного шару, яка може бути порушена через взаємодію CuO з оксидом підкладки. Виявлено формування другої рідкої фази внаслідок взаємодії між

TiO_2 та окисленою міддю. *Вперше* отримано відносно міцні (близько 40 МПа) паяні з'єднання ніобію з ZrO_2-керамікою метал-кисневим паянням на повітрі.

Досліджено можливість отримання високотемпературних з'єднань ZrO_2-кераміки. *Розроблено* метод паяння ZrO_2 припоєм на основі системи Ni-Cr-Ti, метод контактно-реактивного паяння до ніобію через нікель, метод металізації за допомогою інтерметаліду $TiAl_3$.

Достовірність результатів роботи забезпечується застосуванням комплексу фізико-хімічних методів, які взаємно доповнюють один одного: безпосереднього вивчення змочування в процесі експерименту, мікроструктурних досліджень за допомогою електронної та оптичної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, термодинамічних розрахунків, випробувань міцності.

Практичне значення одержаних роботи. Розроблені методи паяння та металізації матеріалів на основі TiO_2, ZrO_2, HfO_2 можуть бути використані в технологіях виготовлення деталей, що містять нероз'ємні з'єднання цих матеріалів, у тому числі високотемпературні, зокрема в конструкціях двигунів, насосів, лезового інструменту, високотемпературних електрохімічних пристроях для забезпечення контакту твердих оксидних електролітів з електродами, нанесення металевих покриттів.

Дані щодо змочування та контактної взаємодії мають цінність, як довідкові при дослідженнях процесів у системах, що містять метал та оксид, розробці технологій з'єднання, підборі складу вогнетривів.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети, вибір об'єктів дослідження та постановку задач проведено дисертантом разом з науковим консультантом академіком НАН України, д.т.н., професором Ю.В. Найдічем. Розробку конструкцій зразків і оснащення для проведення досліджень в умовах контакту інертного і активного сплавів з однієї підкладкою або пропускання струму крізь міжфазну поверхню, підготовку зразків, експериментальне дослідження змочування різних матеріалів металевими розплавами, зокрема в умовах пропускання струму крізь межу розділу фаз, виготовлення шліфів для

мікроскопічних досліджень, дослідження структури міжфазних областей і тонких плівок методами оптичної мікроскопії, розробку складів припоїв, конструкції з'єднань, проведення операцій паяння та металізації виконано дисертантом самостійно. Дослідження методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) і рентгенографії виконано разом з к.ф.-м.н. О.Ю. Ковалем (відділ 22 ІПМ НАНУ), к.т.н. О.М. Полярус (відділ 46 ІПМ НАНУ), д.ф.-м. н. М.В. Карпецьом (відділ 58 ІПМ НАНУ), випробування міцності зразків при зсуві, обробку та аналіз отриманих результатів, напилення металевих плівок на оксидні підкладки виконано разом з к.х.н. Б.Д. Костюком. Ряд експериментів по змочуванню проведено разом з д.х.н. В.П. Красовським, к.х.н. Т.В. Сидоренко, В.В. Полянською, Т.В. Стецюк. Вихідні матеріали (монокристали, кераміка) отримано у к.х.н. В.Н. Павлікова (відділ 4 ІПМ НАНУ), д.х.н. О.В. Шевченка (відділ 25 ІПМ НАНУ), д.х.н. О.В. Дуднік (відділ 25 ІПМ НАНУ).

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, які подані в дисертаційній роботі, були представлені на вітчизняних та міжнародних науково-технічних конференціях: *«Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности»*, м. Харків (2009 р.); *Міжнародна конференція HighMatTech*, м. Київ (2009, 2011, 2019 рр.); *ІІ Міжнародна конференція «Реальність та перспективи матеріалознавства»*, м. Переяслав-Хмельницький (2011 р.); *«Металофізика і новітні технології»*, м. Київ (2011 р.); *«Порошкова металургія: її сьогодні і завтра»*, м. Київ (2012 р.); *Міжнародні конференції E-MRS FALL MEETING*, м. Варшава, Польща (2012, 2013, 2014, 2015 рр.); *Міжнародна конференція «Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів» MEE'2014*, м. Київ (2014 р.); *Міжнародні конференції IBSC-2015*, м. Лос-Анджелес США (2015 р.) і *IBSC-2018*, м. Новий Орлеан, США (2018 р.); *Міжнародна конференція EUROMAT-2019*, м. Стокгольм, Швеція (2019 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 40 наукових друкованих праці, а саме: 11 статей в наукових виданнях, проіндексованих у

базі Sciopus (11 – Q2, Q3), 10 статей у фахових хімічних журналах України, 6 в інших наукових виданнях та 13 тез доповідей на національних і міжнародних конференціях.

Об’єм і структура дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, восьми розділів, висновків, переліку літературних посилань. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 393 сторінки, у тому числі основний текст – 393 сторінки. Робота містить 225 рисунків, 15 таблиць. Список використаних літературних джерел містить 553 найменування.

РОЗДІЛ 1

ЗМОЧУВАННЯ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТАЛЕВИМИ РОЗПЛАВАМИ І КОНТАКТНА ВЗАЄМОДІЯ В ЦИХ СИСТЕМАХ

1.1. Загальні закономірності змочування неметалічних твердих тіл металевими розплавами

Контакт рідин з твердими тілами поширене явище, тому вивчення змочування важливим з природничо-наукової та з практичної точок зору.

Речовина в поверхневих та приповерхневих шарах твердих тіл і рідин знаходиться в особливому стані через нескомпенсованість сил міжатомних зв'язків в порівнянні з речовиною в об'ємі, за рахунок чого енергетичний рівень поверхневих атомів вище, ніж внутрішньооб'ємних. Різниця енергій цих рівнів є поверхневою енергією, яку можна віднести до одного атома або одиниці площі поверхні, в останньому випадку отримана величина являє собою поверхневий натяг. Основний фактор, що визначає змочування, це фізико-хімічна взаємодія на міжфазній поверхні, від інтенсивності якої залежить ступінь змочування, що характеризується крайовим кутом змочування, тобто кутом між дотичними до поверхонь рідкої і твердої фаз в точці контакту. Крайовий кут змочування за інших рівних умов може змінюватися з часом, доти, доки не встановиться його постійна величина, яку називають рівноважним крайовим кутом змочування. Для кожної системи рівноважний крайовий кут змочування має певне значення, залежить від поверхневих натягів на межах розділу фаз і може бути розрахований за рівнянням Юнга:

$$\cos\theta = \textbf{Error!} \qquad (1.1)$$

де $\sigma_{тг}$, $\sigma_{рг}$, $\sigma_{тр}$ – поверхневі натяги на границях тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина та рідина-газ відповідно; θ – крайовий кут змочування.

За величиною крайового кута змочування можна розрахувати енергетичну характеристику взаємодії в системі — роботу адгезії W_A — за рівнянням Дюпре:

$$W_A = \sigma_{тг} + \sigma_{рг} - \sigma_{тр} \qquad (1.2)$$

Комбінуванням рівнянь (1.1) і (1.2) можна отримати залежність адгезії від крайового кута змочування:

$$W_A = (1 + \cos\theta)\,\sigma_{рг} \qquad (1.3)$$

Контактна взаємодія в системах рідина – тверде тіло здійснюється за рахунок двох типів сил: фізичних, які об’єднують дисперсійні і поляризаційні сили, і хімічних [1]. Величина цих типів сил суттєво відрізняється: для фізичних (ван-дер-Ваальсових) енергія зв’язку становить величини 0,1-10 кДж/моль, а для фізичних може досягати сотень кДж/моль.

З рівняння (1.3) випливає, що для забезпечення змочування потрібна робота адгезії того ж порядку, що і поверхневі натяги фаз, у більшості металів вони близько 1000 кДж/м^2, за питомою роботою адгезії можна розрахувати молярну роботу адгезії:

$$W_{A\,(мол)} \cong W_{A\,(пит)}\, S_M \qquad (1.4)$$

де S_M – площа, яку займає моль речовини, якщо його розтягнути в моноатомну плівку.

$$S_M = \textbf{Error!} N^{1/3} \qquad (1.5)$$

де M – молекулярна маса; ρ – густина; N – число Авогадро.

Таким чином, для рідких металів молярна робота адгезії складає величини порядку десятків кДж/моль, тобто фізичні сили не можуть забезпечити енергію, достатню для розтікання, і змочування твердих тіл рідкими металами може здійснюватися лише за рахунок хімічної взаємодії. Відповідно, фізичними силами визначається змочування твердих тіл рідинами, поверхневий натяг яких досить низький, такими, як вода, органічні речовини тощо. У цих випадках характерною особливістю є виражена температурна залежність (при нагріванні крайової кут знижується), часто присутній так званий поріг змочування, тобто температура, при досягненні якої зростає робота адгезії і зменшується крайовий кут змочування. За характером залежності роботи адгезії від температури можна визначити, фізичні чи хімічні сили забезпечують змочування, оскільки при визначенні взаємозв'язку властивостей рідини і контактних процесів в разі «фізичного» змочування слід враховувати здатність до поляризації, діелектричну сталу, потенціал іонізації тощо, а для «хімічного» змочування важлива хімічна спорідненість контактних фаз, різниця хімічних потенціалів їх компонентів, термодинамічні параметри реакції на межі тощо.

При дослідженнях змочування твердих тіл багатокомпонентними рідинами важливо враховувати адсорбцію компонентів. Зокрема, при контакті розплаву Cu-O з твердою поверхнею Al_2O_3 відбувається адсорбція кисню на катіонах алюмінію, а при змочуванні Al_2O_3 розплавом Ni-Ti — адсорбція титану на кисневих аніонів [2, 3].

Як уже зазначалося, рівняння (1.1)-(1.3) спочатку були отримані саме для рівноважних контактних пар рідина–тверде тіло. Термодинамічно рівноважною є система, в якій рівні хімічні потенціали елементів, а також температур і тиску в них. Для термодинамічно нерівноважної системи рідина – тверде тіло характерна нерівність хімічних потенціалів компонентів рідкої і твердої фаз, хоча інші параметри можуть бути рівні. Завдяки прагненню системи до рівноваги відбуваються процеси, які вирівнюють хімічні потенціали контактних

фаз. У рівноважних системах спостерігається оборотне «фізичне» змочування, в нерівноважних — необоротне «хімічне» змочування.

Для опису процесів в нерівноважних системах потрібно застосовувати термодинаміку необоротних процесів, однак вона недостатньо розвинена, тому при розгляді закономірностей змочування в нерівноважних системах рідкий метал – тверде тіло використовуються термодинамічні співвідношення рівноважних процесів, в тому числі рівняння (1.1)-(1.3). Можливість їх застосування пов’язана з умовами квазістатичної рівноваги, згідно з якими, якщо рідина встигає змінити форму поверхні так, щоб вона відповідала рівновазі миттєвих значень поверхневих натягів, величина крайового кута змочування протягом усього часу розтікання рідини буде відповідати рівноважній величині, розрахованій за співвідношенням (1.1) [1, 4-6].

1.2. Змочуваність оксидних матеріалів металевими розплавами

Питання змочування в системах розплавлений метал–твердий оксид, досліджені досить детально [1, 2, 5, 7-14].

Як правило, змочуваність тугоплавких оксидів металевими розплавами невисока, для ртуті, олова, свинцю, міді, срібла, золота, заліза, нікелю та ін. крайові кути змочування на оксидних поверхнях складають величини 120–150°. Однак деякі метали, такі, як алюміній, барій, титан, досить добре розтікаються по оксидах. Причини цих явищ довгий час залишалися неясними.

На цей час розроблена хімічна теорія змочування, згідно з якою розтікання металевої рідини по твердій поверхні може забезпечуватися хімічною реакцією на міжфазній границі. У випадку оксидів ці закономірності ґрунтуються на теорії В.А. Вейля, згідно з якою поверхня більшості твердих окиснів складається з кисневих аніонів, оскільки для них характерні більші, ніж у катіонів радіус і поляризованість, відповідно, аніони менше зміщуються вглиб твердого тіла під дією силового поля кристалу. Відповідно, при контакті металевої рідини з поверхнею твердого оксиду визначальною є взаємодія

атомів металу з кисневими аніонами. Ці міркування добре описують структуру поверхонь оксидів легких s-, p- та легких f-елементів, зокрема TiO_2, та підтверджується в дослідженнях змочування. Проте для оксидів важчих f-елементів, в тому числі ZrO_2 і HfO_2, взаємодія рідкого металу з катіонами також досить ймовірна, оскільки їх розміри ближче до розмірами кисневих аніонів.

Для теоретичної оцінки крайових кутів змочування та роботи адгезії при контакті рідкого металу з поверхнею оксиду розглядаються різниці змін енергії Гіббса сполук металів твердої і рідкої фази з киснем [1]:

$$Me'O + Me'' = Me' + Me''O \qquad (1.6)$$

де Me′ – метал оксиду, Me′′ – метал розплаву.

Різниця зміни вільної енергії утворення оксидів металів ΔG дозволяє визначити ступінь змочування якісно, тобто, буде мати місце незмочування (крайовий кут більше 90°) або змочування (крайовий кут менше 90°). ΔG розраховується за формулою

$$\Delta G = \Delta G'' - \Delta G' \qquad (1.7)$$

де ΔG′, ΔG′′ – вільні енергії утворення оксидів металів Me′ і Me′′.

Передбачається, що при негативному ΔG метал змочить оксид, при позитивному не змочить.

Висловлена гіпотеза, що адгезія при контакті оксиду з металом пов’язана не тільки з вільною енергією утворення оксиду металу, а й зі структурою електронної оболонки його атомів, зокрема, тверді тіла краще змочується металами, які мають велике число електронних вакансій на валентних підрівнях [15-17].

За допомогою методу молекулярних орбіталей розраховані енергії міжфазної взаємодії металів з сапфіром і стверджується, що атоми заліза, нікелю, міді та срібла утворюють прямі зв’язки з киснем оксиду [18].

Була досліджена залежність змочування від інтенсивності масопереносу на межі рідкого металу і тугоплавкого оксиду [19-23]. Визначальними процесами в зоні контакту є окиснювально-відновні реакції. При взаємодії оксидів з металами розглянуті окиснювально-відновні реакції п’яти типів з різними змінами вільних енергій Гіббса, метали поділяються на три групи в залежності від спорідненості до кисню [23]. Змочування поліпшується, якщо частково замінити оксид підкладки на менш термодинамічно міцний оксид, наприклад, Al_2O_3 на Cr_2O_3 [1,19].

У роботах [8, 9] зазначено, що при дослідженні змочування рідкими металами оксидів РЗЕ потрібно враховувати взаємодію розплаву не тільки з аніонами підкладки, але і з її катіонами, оскільки радіуси аніонів та катіонів досить близькі. Також ці оксиди можуть утворювати нестехіометричні фази і з дефіцитом, і з надлишком кисню. Зокрема, оксиди РЗЕ змочуються розплавами металів III-а і IV-а підгруп краще, ніж Al_2O_3, хоча більш стабільні термодинамічно, це пояснюється саме взаємодією атомів розплаву з катіонами.

В результаті реакції (1.6) кисень з оксиду може розчинятися в металевому розплаві або утворює проміжний оксидний шар, таким чином, з поверхнею оксиду контактує сплав металу з киснем. Тому важливо вивчення взаємодії кисневмісних металевих розплавів з твердими оксидами. Згідно з [1, 15, 24-29] розчинений в металі кисень суттєво впливає на поверхневий натяг металевого розплаву і на змочування цим розплавом оксидів.

Розчиняючись в рідкому металі, кисень утворює комплекси типу O^{2-}-Me^{2+} з частково іонним, частково ковалентним характером зв’язку, іонні зв’язку переважають, причому їх частка підвищується зі зниженням електронегативності катіонів металу. Електрони, які беруть участь в іонному зв’язку, частково або повністю локалізуються на кисневому аніоні, завдяки чому послаблюється металевий зв’язок катіона комплексу з сусідніми атомами металу, чим забезпечується поверхнева активність комплексу. Підвищення енергії зв’язку в комплексі повинно призводити до зростання поверхневої активності розчиненого кисню. Величина міцності зв’язку в метал-кисневому

комплексі може бути оцінена по теплоті утворення оксиду металу розплаву. Однак поверхнева активність кисню може бути низькою і при високих енергіях зв'язку метал-кисень через слабку розчинність кисню в розплаві. При контакті металевого розплаву, що містить кисень, з поверхнею оксиду відбувається адсорбція метал-кисневих комплексів на межі поділу фаз завдяки дії сил кулонівського притягнення. Катіони металу в комплексі добудовують кристалічну гратку оксиду, міцно з'єднуючись з аніонами, з яких складається поверхня оксиду, таким чином утворюючи позитивно заряджені вузли. У свою чергу, аніони комплексу закріплюються на цих вузлах, і на міжфазній межі формується шар оксиду металу розплаву. Так проявляється поверхнева активність розчиненого в рідкому металі кисню.

Для паяння оксидних твердих матеріалів широко застосовуються металеві припої, які містять титан. Їм властиві висока хімічна активність і агресивність до більшості неметалевих тугоплавких матеріалів. Як правило, для досягнення змочування ($\theta < 90°$) досить додати до розплаву не більше 3 ат. % титану. На змочування впливають також термодинамічна міцність оксиду підкладки, активність титану в розплаві і ступінь металоподібності продуктів взаємодії, що формуються на міжфазній поверхні.

Згідно мікроструктурних досліджень контактної зони [11, 16, 30-34], при контакті титаномістких розплавів з твердими оксидами адгезія і змочування забезпечуються окиснювально-відновною реакцією, однак склад утворених на міжфазній границі фаз є предметом дискусії. При дослідженні твердофазної взаємодії Al_2O_3 і Ti виявлено, що в зоні контакту Al відновлюється Ti з оксиду, структура межфазної області багатошарова: на поверхні оксиду розташовується інтерметаліди TiAl, потім твердий розчин Al і кисню в Ti, далі Ti [30]. Був досліджений композит з волокон Al_2O_3 в титановій матриці [15], після відпалу в вакуумі протягом 60 год в межфазній зоні між Al_2O_3 і Ti сформувалися два шари: TiO впритул до оксиду і над ним — інтерметалід $AlTi_3$. Висновок: в контакті титаномістких розплавів з Al_2O_3 адгезія забезпечується взаємодією титану не тільки з киснем, але й з алюмінієм.

1.3. З’єднання неметалевих матеріалів

Серед способів з’єднання неметалевих матеріалів можна виділити механічне з використанням ущільнювачів [35], склеювання за допомогою термостійких клеїв [36], зварювання різними способами [37-39], дифузійне зварювання з використанням твердого металевого припою [40-42], паяння з використанням оксидних припоїв [31], паяння з попередньої металізацією або адгезійно-активними припоями [1, 11, 16, 30, 32-34, 43-45]. З’єднання, отримані паянням з використанням в якості припоїв металевих розплавів, є найбільш міцними, довговічними і герметичними. При з’єднанні різнорідних матеріалів потрібно вирішити дві проблеми: адгезійну і термомеханічну. Адгезія необхідна для міцного зчеплення деталей, термомеханічна проблема пов’язана з різницею термічних розширень матеріалів, через що виникають напруження в процесі термообробки деталі і знижується міцність з’єднання.

Обраний в якості припою металевий розплав при паяння контактує з поверхнями обох з’єднуваних матеріалів. Ширина зазору – кілька десятих мм, це менше, ніж капілярна постійна рідких металів (до 6 мм). Тобто, паяльний зазор є капілярним. Для вирішення адгезійної проблеми необхідно забезпечити заповнення проміжку рідким припоєм і його зчеплення зі сполученими поверхнями. Теоретично для заповнення капіляра рідиною досить, щоб крайовий кут змочування був менше 90°, проте гарне заповнення досягається при $\theta \leq 40°$. Щоб виконати цю умову, величина роботи адгезії припою до з’єднуваних поверхонь повинна бути співставна до його поверхневого натягу:

$$\cos\theta = \textbf{Error!} \qquad (1.8)$$

Оскільки поверхневі натяги рідких металів досить великі, хороше змочування означає і хорошу адгезію, хоча може і не забезпечувати високу міцність з’єднання після затвердіння припою. Механічні характеристики паяної деталі можуть залежати також від недосконалостей структури, дислокацій та

інших дефектів в області контакту, викликаних, в тому числі, і механічними напруженнями через різницю термічних розширень. У випадках нерівноважних систем робота адгезії може змінюватися від часу в результаті взаємодії контактних фаз: розчинення твердої фази в рідині, дифузії компонентів рідини в тверду фазу, хімічних реакцій.

Неметалеві тугоплавкі матеріали не змочуються стандартними металевими припоями, тому для їх паяння застосовується попередня металізація або спеціальні адгезійно-активні метали в якості припоїв.

Металізацію оксидних матеріалів здійснюють за допомогою молібден-марганцевої технології [43], по якій на поверхню кераміки наносять пасту із суміші порошків молібдену і марганцю на зв'язці і впалюють при 1500-1650 °С в атмосфері водню. Технологія придатна для кераміки, що містить склофазу, у випадку її відсутності скло може бути введено до складу пасти. Адгезійний зв'язок забезпечується міграцією склофази в металізаційний шар. Металізована поверхня може бути додатково вкрита нікелем для кращого паяння стандартними припоями. Технологія може бути застосована для паяння при температурах не вище 1000 °С, оскільки при подальшому нагріванні відбувається перекристалізація молібдену. Для паяння при вищих температурах застосовують інші склади і технології, наприклад, вакуумне впалення металізаційної пасти, що складається з вольфраму та оксиду ітрію [46].

Безоксидні неметалеві матеріали можна металізувати сплавами, що містять активні елементи — титан, хром, ванадій тощо [47].

Паяння адгезійно-активними припоями, які змочують неметалеву частину з'єднання, здійснюється додаванням до припою елементів, що реагують з неметалевими речовинами, таких, як титан, цирконій, ванадій тощо. Добавки додаються в припій заздалегідь або ж в процесі операції паяння, коли в припої розчиняється прокладка або металева частина з'єднуваної деталі з активного металу. В якості основи припоїв для отримання з'єднань, що використовуються при температурах вище 650 °С, застосовують сплави міді з сріблом, нікелем, оловом тощо, нікелю, заліза, кобальту і т.д. Ці сплави утворюють евтектику з

титаном при температурах 880-1060 °С. Найбільшого поширення в якості припою отримав мідно-срібний евтектичних сплав ПСР-75 з додаванням титану. У разі паяння неметалевого матеріалу до титану вміст останнього в припої залежить від температури, через що важко регулювати властивості припою, тому часто припої дозують заздалегідь, як у вигляді сплавів, так і у вигляді несплавлених компонентів. Концентрація титану в адгезійно-активних припойних сплавах може змінюватися в межах від 5 до 50% для припоїв на основі міді та від 10 до 70% для припоїв на основі нікелю [43]. Як правило, концентрацію титану прагнуть знизити, використовують сплави, в яких досить активного компонента для задовільного змочування неметалевого матеріалу. Адгезійно-активні припойні сплави можуть використовуватися не тільки для паяння неметалевих матеріалів, але і для їх металізації.

Припої на основі легкоплавких металів (Sn, Pb, In) слабо розчиняють Ti і зберігають досить високу пластичність, що дозволяє отримувати паяні з'єднання, частини яких суттєво неузгоджені з термічного розширення.

Таким чином, паяння адгезійно-активними припоями дозволяє отримувати з'єднання різнорідних матеріалів без технологічно складної процедури металізації. Завдяки можливості вибору найбільш пластичних припоїв можна розширити діапазон матеріалів, що з'єднуються.

1.4. Літературний огляд робіт з дослідження контактної взаємодії металів з матеріалами на основі TiO_2, ZrO_2, HfO_2 і методів їх з'єднання

1.4.1. Діоксид титану

1.4.1.1. Загальні властивості діоксиду титану

Діоксид титану TiO_2 являє собою амфотерний оксид. Титан є десятим за поширеністю в природі, практично весь земний титан має валентність IV і зустрічається тільки у вигляді сполук з киснем. Найбільш поширені мінерали,

що містять титан: ільменіт $FeTiO_3$ і титаномагнетит $FeTiO_3 + Fe_3O_4$, перовскіт $CaTiO_3$, титаніт $CaTiSiO_5$, рутил TiO_2 тощо. Основною сировиною для отримання TiO_2 є ільменіт, існують два основних промислових способи: хлорний і сульфатний [48]. Також перспективною є технологія отримання діоксиду титану зі сфена (тітаносіліката кальцію) [49].

TiO_2-кераміку отримують спіканням з порошків. При розмірі частинок порошків 0,2-0,3 мкм для отримання щільної кераміки потрібна температура до 1500 °С, для дрібніших порошків може бути знижена [50]. Часто додають $SrCO_3$, Bi_2O_3 і SiO_2, що покращують спікання як шляхом збільшення концентрації дефектів в кристалічній структурі TiO_2, так і формуванням рідкої фази при відпалі [51].

Чистий діоксид титану є твердою безбарвною кристалічною речовиною, при нагріванні набуває жовтого кольору, при охолодженні знову стає білим. Майже завжди забарвлений завдяки наявності домішок. TiO_2 існує в декількох модифікаціях, в природі зустрічаються анатаз і рутил (тетрагональної сингонії), а також брукіт (ромбічної сингонії) [48]. Крім того, отримані штучні модифікації TiO_2 високого тиску — ромбічна IV і гексагональна V [50].

І анатаз, і брукіт при нагріванні незворотно перетворюються на рутил, для анатаза фазове перетворення відбувається при 600-900 °С у випадку чистого TiO_2, для брукіта при 750 °С [48]. Брукіт в будь-яких умовах є метастабільною фазою. У таблиці 1.1 представлені деякі властивості модифікацій TiO_2.

TiO_2 побудований з октаедрів TiO_6, в яких іон титану розташований в центрі, а іони кисню по кожній з шести осей. У рутилу октаедри з’єднуються з сусідніми по двох ребрах, утворюючи ланцюжки, в анатазі ланцюжки з’єднуються по чотирьох ребрах, чим обумовлюється виникнення осі четвертого порядку, в брукіту октаедри з’єднані з сусідніми трьома ребрами і таким чином формують орторомбічну структуру. Структури модифікацій TiO_2 представлені на рис. 1.1 і рис. 1.2.

Через особливості електронної структури сполуки перехідних металів, у тому числі TiO_2, мають широку область гомогенності, тобто можуть

утворювати фази, склад яких відрізняється від стехіометричного [52]. Зокрема, TiO_2 може втрачати кисень з утворенням нестехіометричних фаз TiO_{2-x} в результаті хімічного відновлення, відпалу в інертному середовищі, іонного бомбардування, опромінення ультрафіолетом.

Таблиця 1.1

Властивості різних модифікацій TiO_2 [48]

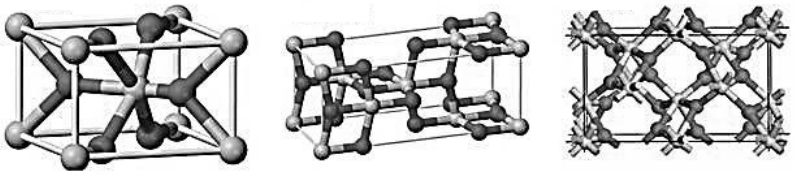
Властивість		Модифікація				
		Рутил	Анатаз	Брукіт	Ромбічна IV	Гексагональна V
Сингония		Тетрагональна	Тетрагональна	Ромбічна	Ромбічна	Гексагональна
Параметр решітки, нм	a	0,45929	0,3785	0,51447	0,4531	0,922
	b			0,9184	0,5498	
	c	0,29591	0,9486	0,5145	0,4900	0,5685
Число формульних одиниці в комірці		2	4	8		
Просторова група		P4/mnm	I4/amd	Pbca	Pbcn	
Температура плавлення, °С		1870				
Густина, г/см^3		4,235	4,05	4,12		
C_p^0, Дж/(моль×К)		55,0	55,5			
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль		-944	-939			
ΔS_{298}^0, Дж/(моль × К)		50,3	49,9			
Коефіцієнт заломлення		2,903	2,49	2,705; 2,583		
Електроопір, Ом/м		10^3-10^5				

Система титан-кисень багата стабільними фазами [52], тому TiO_2 може легко відновлюватися до TiO_{2-x}, при цьому містить різні типи дефектів: вакансії по кисню, як нейтральні, так і такі, що містять електрони (так звані фарбен-центри), міжвузлові катіони Ti^{4+} і Ti^{3+}, двовимірні дефекти зміщення кристалографічних площин. Тип дефектів залежить від дефіциту кисню, на який впливають температура, середовище, забруднення тощо. Зокрема, при низьких концентраціях дефектів ($x < 10^{-4}$) кисневі вакансії є точковими дефектами, а при високих формуються площини кристалографічного зсуву.

Тобто, спочатку утворюються кисневі вакансії, накопичення яких призводить до формування протяжних двовимірних дефектів (рис. 1.3 [53]).

Анатаз Рутил Брукіт

Рис. 1.1. Структури різних модифікацій TiO_2 [6]



Рутил Анатаз Брукіт

Рис. 1.2. Елементарні комірки модифікацій TiO_2 [7]

Таким чином, між TiO_2 і Ti_2O_3 існує сімейство Магнеллі [54], тобто фаз складу Ti_nO_{2n-1} (n = 2, 3 ...). Утворення структур Магнеллі з «материнської» структури відбувається за наступним механізмом [55]: спочатку структура періодично розділяється на блоки площинами, паралельними кристалографічним, потім блоки зміщуються один відносно одного в певному напрямку, названому вектором зсуву. В [55] встановлено, що у випадку рутилу для Ti_nO_{2n-1} при n не більше 10 площини кристалографічного зсуву відповідають площинам (121) і $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$. Вектор зсуву відповідає прямій, що з'єднує кисневі іони в площині *bc*, таким чином не виникає порушень в розташуванні кисню. Однак порушується розташування катіонів титану, оскільки вздовж площин кристалографічного зсуву катіони переміщуються з октаедра, створеного шістьма аніонами, в октаедричні міжвузля. Таким чином, на площинах зсуву формується дефіцит кисню, а гомологічний ряд фаз

Магнеллі з різним співвідношенням титан-кисень утворюється завдяки зміні відстаней між площинами кристалографічного зсуву.

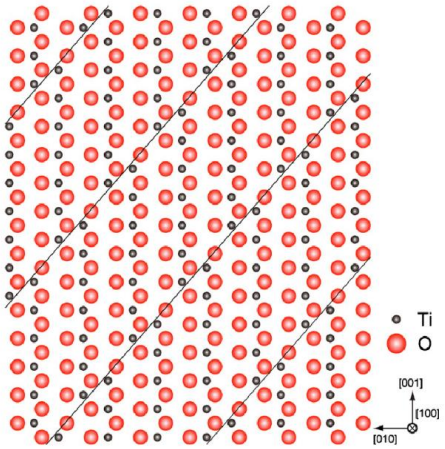


Рис. 1.3. Схематична ілюстрація ідеальної структури нестехіометріческого рутилу (склад Ti_6O_{11}) [55]

Варто зазначити, що, незважаючи на численні дослідження, питання щодо того, який тип дефектів характерний для певної міри нестехіомертрії, залишається складним. Очевидно, концентрація планарних дефектів істотно залежить від швидкості охолодження, зокрема при «загартуванні» площини кристалографічного зсуву в TiO_{2-x} практично відсутні.

Втрата кисню призводить до зміни кольору, в разі монокросталів від прозорого до темно-синього [56], це пов’язано з тим, що при утворенні кисневої вакансії відбувається перерозподіл негативного заряду за схемою:

$$2O^{2-} = O_2 + 4e \quad (1.9)$$

$$4Ti^{4+} + 4e = 4Ti^{3+} \quad (1.10)$$

Також важливо зазначити, що при нагріванні площини кристалографічного зсуву в нестехіометричному діоксиді титану зникають, хоча в структурі залишаються аніонні вакансії по кисню [57]. Присутність

дефектів структури (також, як домішок) істотно впливає на електричні властивості діоксиду титану.

Завдяки високому коефіцієнту заломлення діоксид титану широко застосовується в областях, де потрібно отримати яскравий білий колір [48]. Тонкі плівки TiO_2 використовуються в оптичних покриттях діелектричних дзеркал і світловідділювачах.

Діоксид титану є напівпровідником n-типу, який використовується в тонкоплівкових датчиках кисню і вологості [58]. Додавання інших оксидів (наприклад, Fe_2O_3) підвищує чутливість і селективність газових сенсорів з TiO_2 [59]. Оксиди металів з напівпровідниковими властивостями можуть змінювати провідність при абсорбції різних газів, ця властивість використовується в газових сенсорах [60]. TiO_2 використовується не так широко, як SiO_2 і ZnO, проте отримує певну увагу, як елемент газових сенсорів, що застосовуються для контролю складу сумішей повітря з паливом в автомобільних двигунах [61]. Сенсори на основі TiO_2 можуть працювати в двох режимах [62]: за високих температур присутність дефектів структури в TiO_2 забезпечує зміну його електричних властивостей при адсорбції газів, що дає можливість визначати кисень в широкому інтервалі парціальних тисків; при низьких температурах додавання платини веде до утворення діода Шотткі і високої чутливості до кисню [63]. У таблиці 1.2 представлені деякі властивості TiO_2-кераміки ([64]).

TiO_2-кераміка мало використовується як конструкційний матеріал через низьку міцність, проте досить широко застосовується в різних електронних і електротехнічних пристроях. Зокрема, діоксид титану добре відомий, як варістор з відносно низькою напругою пробою [65, 66]. Діоксид титану має сильні фотоелектричні властивості під ультрафіолетовим опроміненням, при цьому утворюються і електрони, і дірки. Таким чином забезпечується поява радикалів OH^- і O^{2-}, які здатні розкладати будь-які органічні речовини і знищувати бактерії [67]. Реакційна активність анатазу залежить від орієнтації кристалу [68]. Анатаз під впливом ультрафіолету стає більш гідрофільним, це

може бути використано у виробництві скла, що не запотіває і самоочищається. TiO_2-кераміка також перспективна, як біоматеріал [69] завдяки формуванню апатиту на поверхні TiO_2 при контакті з рідинами, що моделюють умови живого організму [70]. Покриття з TiO_2 на титанових сплавах добре захищають від корозії, тобто можуть запобігати розчиненню металевих імплантантів [71]. Монокристалічний рутил завдяки високому коефіцієнту заломлення застосовується в ювелірній справі [72].

Таблиця 1.2.

Деякі властивості TiO_2-кераміки [88]

Густина, г/см^3	4-4,2
Число Пуассона	0,27
Міцність на стиснення, МПа	680
Тріщиностійкість, МПа×м^{0,5}	2,8-6,1
Модуль Юнга, ГПа	230
Мікротвердість	880
Электроопір, Ом/см 25 °С 700 °С	 10^{12} $2,25\times10^4$
Діелектрична стала (1 МГц)	85
Тангенс кута діелектричних втрат (25 °С)	6×10^{-5}
Лінійний коефіцієнт термічного розширення, К$^{-1}$	9×10^{-6}
Теплопровідність (25 °С), Вт/(м × К)	11,7

Багато з перерахованих застосувань містять щільний контакт TiO_2 з металами: електроди сенсорів і варисторів, покриття з TiO_2 на металевих підкладках, закріплення ювелірних кристалів в оправах. Тому особливості взаємодії діоксиду титану з металами потребують вивчення.

1.4.1.2. Контатна взаємодія TiO_2 з металами та з'єднання TiO_2-кераміки

У роботах [73-77] досліджувався контакт TiO_2 з чистим Al. Практичний інтерес представляють композити з алюмотитанових интерметалідів, зміцнених оксидом алюмінію [73]. Композити можуть бути отримані просоченням

порошку TiO_2 алюмінієм. Процес був розглянутий з точки зору складу вихідних фаз після подрібнення, передбачено відновлення TiO_2 до чистого титану при взаємодії з Al [73]. Був отриманий композит Al_2O_3-Al_3Ti просоченням Al матеріалу, що містить 30 % TiO_2 і 70 % Al_2O_3. Композит має досить високу міцність, в'язкість руйнування, твердість. Просочуваням Al волокон TiO_2, був також отриманий композит, що складається з Al_2O_3 і алюмінідів титану [74]. Запропоновано після просочення волокон при температурах нижче 800 °C проводити відпал спеченого матеріалу для отримання композиту Al_2O_3-Al_3Ti. Також описаний процесс просочування матеріалу з пористої TiO_2-Al_2O_3-кераміки розплавами алюмінію і Al-Si [75]. Для формування композиту Al_2O_3-Al_3Ti або Al_2O_3-AlTi була потрібна термообробка при 800 °C. Просочення Al TiO_2-кераміки відбувається в три стадії: спочатку TiO_2 відновлюється до Ti_2O_3, потім Ti_2O_3 до титану, який далі реагує з алюмінієм, утворюючи Al_3Ti [76]. Утворення композиту Al_2O_3-алюмінід забезпечується екзотермічною реакцією Al і оксиду [77].

Досліджувався процеес змочування TiO_2-кераміки чистим алюмінієм (застосовувалося капілярне очищення) [78-80]. В роботі [78] експерименти проводилися в потоці аргону, суміші Ar-$3H_2$ і в вакуумі. Змочування було досягнуто тільки при температурах близько 1300 °C. Присутність водню призводить до істотного відновлення TiO_2 до нестехіометричних фаз. Al всочується в підкладку з формуванням двох зон: безпосередньо під краплею виявлені фази $(TiAl)_xO_y$ і $(TiAl_2)_xO_y$, далі вглиб кераміки — фаза, багата Al_2O_3, що також містить $(Ti_{27}Al_{73})_xO_y$, тобто має місце відновлення Ti з TiO_2 алюмінієм і дифузія Al вглиб TiO_2. Виявлено підвищення концентрації Ti поблизу потрійної точки, чим пояснюється змочування. Високі крайові кути є наслідком того, що TiO_2 інтенсивно втрачав кисень при нагріванні в атмосферах експерименту, на краплі Al утворювалася оксидна плівка.

Вивчене змочування TiO_2-кераміки розплавами алюмінію і Al-11Si [79], зазначена залежність крайового кута змочування від температури. Перехід від незмочування до змочування відбувся близько 940 °C, а в разі капілярного

очищення розплаву — близько 900 °С. Для алюмінію при 1000 °С θ = 80°, а при 1100 °С θ = 64°. Розплав алюміній-кремній змочує TiO_2 дещо краще — при 1000 °С θ = 70°. Мікроструктурні дослідження показали, що алюміній реагує з TiO_2, утворюючи Al_2O_3 і фазу складу Al (Ti, O). Зазначено проникнення Al вглиб кераміки, утворення частинок Al_2O_3 на міжфазної поверхні. У випадку розплаву Al-Si в металі утворювалася фаза $TiSi_2$.

При змочуванні Al нановолокон TiO_2, сформованих окисненням покритого золотом титану на повітрі [80], нановолокна не змочуються Al, ознак хімічної взаємодії не виявлено.

Досліджена взаємодія тонких плівок Al з TiO_2 [81]. Al інтенсивно взаємодіє і з стехіометричною, і з нестехіометричною підкладками при кімнатній температурі, кількість Al, відповідна моношару, окиснюється повністю, іони Ті в підкладці відновлюються, а дальній порядок TiO_2 втрачається. При подальшому осадженні алюмінію росте шар Al_2O_3 на поверхні TiO_2 за рахунок окиснення Al киснем з підкладки. Процес іде доти, доки не починає лімітуватися швидкістю дифузії аніонів, тоді на поверхні нестехіометричної підкладки (TiO_{2-x}) утворюється суміш металевого Al і Al_2O_3. Цей гетерогенний шар нестабільний і окиснюється до оксиду алюмінію при відпалі. Присутності интерметалідів системи Al-Ti на міжфазній поверхні не спостерігалося. При дослідженні кластерів Al на поверхні TiO_2 встановлено, що Al інтенсивно окиснюється киснем з TiO_2-підкладки при кімнатній температурі. Зазначено зміни поверхні TiO_2 через взаємодію з Al: «рядкова» структура перетворюється в «мереживну» [82]. Стверджується, що алюмінієві кластери «змочують» поверхню TiO_2 при взаємодії і дробляться. Виявлено, що ширина забороненої зони залежить від розміру кластера, при переході від двовимірних кластерів до тривимірних проявляються металеві властивості [83]. TiO_2 був попередньо відпалений при 1000 °С, завдяки чому його поверхня (100) отримала стабільну мікрофасеточну морфологію [84]. Осаджений при кімнатній температурі Al утворює острівці, тунельна спектроскопія вказує на його металеві властивості. Після відпалу субмоношарова плівка Al реагує з

підкладкою, що супроводжується реконструкцією поверхні TiO_2. Висновок: існує термодинамічний бар'єр початку реакції.

Оскільки діоксид титану застосовується в якості основи для каталізаторів, дуже суттєва увага приділяється взаємодії TiO_2-матеріалів з відповідними металами. Досліджувалися нанорозмірні частинки Au на поверхні діоксиду титану для прискорення різних процесів [85-89]: взаємозв'язок каталітичної активності та методу осадження Au і Pt на TiO_2-підкладку, в випадку Au каталітична активність була високою при формуванні напівсферичних частинок і низькою для сферичних [86]; при високотемпературній витримці в атмосфері з киснем каталітичні властивості систем Au/TiO_2 погіршуються через укрупнення золотих частинок [85, 87] за механізмом, аналогічним дозріванню Оствальда [88]; досліджувалися наночастинки Au на тонкій плівці TiO_2, що покривала Mo основу, істотну роль в утворенні міцного зв'язку $Au\text{-}TiO_2$ відіграє дефектність структури діоксиду титану [85]. Вивчена система Au/TiO_2 [89]: на початкових стадіях осадження Au утворює двовимірні острівці, які можна вважати квазідвовимірними. В цьому дослідженні Au «не змочує» підкладку. При подальшому осадженні до товщини 2,5 нм кластери коалесцують, злипаються у неправильні форми, при товщині 5 нм формуються «червоподібні» структури. Рівноважний крайовий кут «змочування», склав $122 \pm 5°$. На стадії двовимірного зростання відзначено зсув електронної щільності від Au до TiO_2 і розширення забороненої зони, у тривимірних кластерів ці ефекти нівелюються. Відзначено важливу роль міжфазної поверхні в процесах каталізу. В роботі [90] стверджується, що активною в процесах каталізу доокиснення є перефирія між кластером золота і підкладкою-носієм, на яких адсорбується кисень. Досліджено ріст золотого покриття на TiO_2 [91], при якому спостерігали стадії двовимірного і тривимірного зростання. Ознак міжфазних реакцій не виявлено — Au не відновлює Ti, оскільки має дуже низьку спорідненість до кисню. Стверджується – ріст частинок Au відразу відбувається по тривимірній моделі [92]. Також порівнювалися стехіометричні і нестехіометричні підкладки, на TiO_{2-x} острівці менші. Вивчений вплив температури і тиску кисню і CO на

систему золото/TiO_2, спостерігається укрупнення кластерів, що пояснюється послабленням міжфазного зв'язку Au з підкладкою [93], з'ясовано, що частинки золота, адсорбовані на TiO_2, сприяють міграції аніонних вакансій з глибини оксиду на поверхню [94].

Вивчена система Ag/TiO_2. [95-97]: при впливі кисню під високим тиском спостерігався тривимірний ріст кластерів срібла на TiO_2 за механізмом дозрівання Оствальда, транспортування Ag між кластерами пояснюється участю Ag_2O, ознак взаємодії металу з підкладкою не виявлено [95]; вплив стехіометрії поверхні на морфологію частинок Ag, ефект проявляється при кімнатній температурі [96]; при осадженні Ag на TiO_2 при температурах підкладки – 125 К, спостерігався двовимірний ріст плівки, відпал призводить до формування метастабільного покриття з голкоподібними частинками Ag [97].

Система Cu/TiO_2 розглянута у роботах [98-100]. Встановлена слабка спорідненість Cu до TiO_2 [98]. Морфологія мідного покриття на TiO_2 залежить від температури при осадженні і обробці: покриття, нанесені при 300-400 °С, утворюють кластери, розподілені в близько упакованих доменах, і ізольовані кластери по всій поверхні; вище 500 °С утворення кластерів пригнічується, формуються плівки складної морфології; відпал при 700 °С приводить систему в стан рівноваги, утворюються агрегати Cu з вираженими гранями і відкриті ділянки підкладки [99]. При дослідженнях *in situ* не виявлено ні окиснення Cu, ні відновлення TiO_2, ні перенесення заряду [100].

Можливе використання в якості каталізаторів мікрочастинок металів восьмої групи на носії з TiO_2. В роботі [101] досліджувалися системи з Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt в контексті сорбційних спроможностей. В разі відновлення благородних металів на поверхні дрібнодисперсного TiO_2 при 200 °С матеріал проявляє високу здатність до адсорбції водню і CO. Відновлення цих металів при 500 °С, знижує адсорбцію практично до 0. Цей ефект визнали доказом хімічної взаємодії металу і TiO_2

При виченні мікрокластерів Pt на TiO_2, частина Ti відновлюється і мігрує в Pt, що є одним з аспектів взаємодії [102]. Виявлена інкапсуляція —

мікрочастинки Pt покриваються шаром частково відновленого TiO_2 при вакуумному відпалі [103]. Дані для зразків Pt/TiO_2 після відпалу в високому вакуумі при 500 °C інтерпретуються, як доказ обміну електронами між платиною і TiO_2, це також означає інтенсивну взаємодію [104]. Виявлена сприятлива для каталізу надвисока дисперсність платини на поверхні TiO_2, що також пояснюється сильною взаємодією. За допомогою СЕМ спостерігали поодинокі атоми Pt, адсорбовані на TiO_2, згідно розрахунків найміцніше атоми Pt адсорбуються на поверхневих аніонних вакансіях [105]. Утворення субоксидів Ti сприяє термодинамічній стабільності Pt покриття на TiO_2 [106]. В інтервалі температур 160-420 К Pt осідає на TiO_2 у вигляді тривимірних острівців, розмір яких збільшується з підвищенням температури [107]. Ознак взаємодії Pt з TiO_2 не спостерігалося. В присутності CO істотно поліпшується «змочування». CO відіграє роль поверхнево активної речовини.

Досліджували каталізатори Pd-TiO_2 і Pt-TiO_2 [108-113]. Виявлено перехід електронів з TiO_2 в метал, а для Pd поверхні підкладки TiO_2-SiO_2 Pd з TiO_2, зокрема утворення прямих зв’язків Pd-Ti і Pd-O [108]. Змодельована система Pd/TiO_2 [109]. Спостерігалася інкапсуляція кластерів Pd на кристалах TiO_2 після опромінення Ar^+, легування Nb або відновлених відпалом у вакуумі. Зроблено висновок про сильну взаємодію металу з TiO_2 (SMSI). При дослідженні нанесеного на TiO_2 Pd для демонстрації ефекту SMSI застосовувалася поляризація, індукована парагідрогеном — після відпалу системи в водні при 500 °C рівні поляризації були істотно нижче. Показано, що Pd частково присутній у вигляді $Pd^{\delta+}$ після відновлення в атмосфері водню при 500 °C. Виявилено розчинення Pd в решітці TiO_2 [110]. З’ясовано, що на поверхні наночастинок Pd і плівок після відпалу вище 800 К завдяки SMSI сформувалися структури двох типів [111]. Виявлено присутність фаз, що містять Ti, на поверхні наночастинок Pd [112]. Згідно розрахунків [113] для малих покриттів атоми Pd адсорбуються на місткових атомах кисню, а при подальшому осадженні на рядах катіонів, Pd утворює ковалентний зв’язок, злегка поляризований до поверхні, але без значного переносу заряду. Виявлені докази

інкапсуляції Pd частинок при нижчій температурі — 800 К [114]. Відпал в кисні справляє істотний вплив [115]: наночастинки Pd на субстехіометричном TiO_2 дисоціативно адсорбують кисень при 673 К, який «перетікає» на носій і кисень повторно окисняє поверхню, видаляючи заглиблені іони Ti^{n+}, як правило, повторно вирощує TiO_2 навколо частинок і над ними. Ця схема досліджена із застосуванням моделі Монте-Карло [116]. В [117] на поверхні TiO_2 (100) кластери паладієм утворюються тільки при дуже малих покриттях, еквівалентних 0,01 моношару, при великих покриттях зливаються.

Вивчена система Rh/TiO_2 [118-123]: вплив різних газів (CO, NO, H_2, CO_2) при температурах 300-400 К призводить до дроблення наночастинок на одиночні атоми, а при нагріванні до агломерації Rh в великі кристаліти [118, 119]; після відпалу і відновлення виявлені ознаки структурної перебудови TiO_2 поблизу межі з Rh з утворенням зв'язків Rh-Ti, доказів міграції субоксідов Ti на поверхню Rh не виявлено [121]; окиснювальна або відновна обробка може змінювати властивості Rh/TiO_2 каталізатора через зміцнення або ослаблення зв'язку металевих частинок з підкладкою [122]; встановлено при порівняні SMSI для систем Pt/TiO_2 і Rh/TiO_2, що Pt взаємодіє з TiO_2 інтенсивніше [123].

Наночастинки Ir на TiO_2 досліджені в роботах [124, 125]: є їх сегрегація при відпалі; руйнування під впливом CO; ознак SMSI не спостерігалося.

Виявлена взаємодія мікрочастинок Ni і TiO_2 [126-128]: у формуванні зв'язку нікель-TiO_2 безпосередньо, зазначена роль Ti^{3+} в утворенні міцного зв'язку нікелю з підкладкою [126]; взаємна дифузія NiO і TiO_2 до відновлення, що призводило до утворення $NiTiO_3$ [127]; після відновлення виявлено присутність TiO_{2-x} на поверхні частинок Ni, тобто іони Ti транспортуються на поверхню Ni через проміжне формування титанату з подальшою сегрегацією TiO_x при відновленні [127]; при взаємодії атомарного нікелю і TiO_2 енергія зв'язку Ni з підкладкою нижче, ніж між атомами Ni в газовій фазі; в разі дефектної підкладки дифузія електронів з Ni в оксид пригнічується шаром «накопичення електронів». Досліджувалися системи Ni/TiO_2 і Pd/TiO_2 [128]. Для Pd виявлено підвищення електронної густини, що є ознакою сильної

взаємодії, для Ni ознак SMSI не виявлено. Це пояснюється вищим рівнем Фермі у Pd. Осадження Ni на поверхню TiO_2 відбувається в дві стадії: Ni абсорбується у вигляді атомного шару, а при кількості Ni вище одного моношару по тривимірному механізму [129]. Розрахунки з перших принципів [130] показують, що спочатку Ni адсорбується на «місткових» аніонах і атомах вторинного поверхневого кисню, зв'язок Ni з підкладкою міцніший, ніж між атомами Ni, і має іонно-ковалентний характер. Спостерігали виключно двовимірний ріст Ni до 1,6 еквівалентного моношару, для тоншого шару запропонована і експериментально підтверджена модель, згідно з якою атоми Ni утворюють ланцюжки в каналах, створених атомами кисню на поверхні TiO_2 [131]. Дослідили зростання острівців Ni на TiO_2 по тривимірному механізму. На початковій стадії острівці не мали переважної орієнтації, однак потім росли епітаксіально. Відпал призводить до укрупнення острівців Після обробки киснем утворюються частинки NiO, також епітаксіально зорієнтовані до TiO_2, відновлення не повертає орієнтацію Ni як до окиснення, вона зберігається як у NiO [132]. Представлена модель, згідно з якою зміна епітаксіального співвідношення пов'язана з наявністю міжфазного шару NiO між Ni і TiO_2. На квазістехіометричній підкладці Ni осаджувався суцільним шаром до товщини 2-3 атома, потім утворювалися зародки [133]. На нестехіометричних підкладках Ni дифундує вглиб TiO_2 при температурі 20 °C.

Co і Fe застосовуються в якості каталізаторів для одержання вуглеводнів з синтез-газу за методом Фішера-Тропша [134]. Каталізатори отримують введенням сполук Co в пористий або дрібнодисперсний TiO_2 з подальшим відновленням. Каталітична активність систем кобальт-TiO_2 підвищується з ростом дисперсності Co, яка може бути забезпечена взаємодією Co з підкладкою[135, 136], хоча занадто сильна взаємодія викликає формування TiO_x, що перешкоджають відновленню Co [137, 138]. На характер взаємодії в системі впливає співвідношення кількості вузлів Ti^{3+} і Ti^{4+} [139], переважання Ti^{4+} на поверхні TiO_2 сприяє утворенню проміжних («утримуючих кобальт») сполук — $CoTiO_3$ [140] або $Co^0(H_xTiO_y)$ [139]. Виявлено вплив дисперсності

TiO_2, а саме, зі зменшенням розміру частинок носія збільшується кількість $CoTiO_3$ в системі, що змінює каталітичні властивості матеріалу [141]. Зі збільшенням дисперсності частинок TiO_2 Co інтенсивніше окиснюється [142]. В роботі [143] комплекси Co (II) на TiO_2 (110) і (001) адсорбуються в місцях, що відповідають позиціям іонів Ti для «продовження» структури. Вивчено зародження і ріст кластерів Co на вакуумно-відпаленому (відновленому) і окисненому TiO_2 [144]. На поверхні стехіометричного TiO_2 швидкість дифузії зменшується, що призводить до менших розмірів і більш високої щільності кластерів в порівнянні з відновленим TiO_2. Зазначено взаємозв'язок з енергіями адсорбції метал-Ti, які вище на окиснених поверхнях.

Система Fe/TiO_2 досліджувалася в роботах [145-151]. Взаємодія між металевим залізом і TiO_2 починається при температурах відновлення близько 773 К, при 713 К ознак взаємодії не задзначено [145]. Обробка воднем при 608-707 К 5 нм шару оксиду заліза на TiO_2 призводить до утворення мікрочастинок металевого Fe, при 773 ці кристаліти «змочують» підкладку[146]. При 875 К Fe сприяє відновленню TiO_2, Fe^{2+} і Fe^{3+} дифундують углиб TiO_2, при подальшій обробці киснем утворюється $FeTi_2O_5$. При дослідженні росту плівок Fe та Pt на поверхні TiO_2 (001), спостерігалися зниження робочої функції, зміни вторинної електронної емісії і характеристик [147]. Останнє вказує на незвичайні зміни валентної зони для міжфазної області. Fe осідає на TiO_2 (110) «шар за шаром», виявлена міграція кисню з поверхні TiO_2 в Fe, тип утворених сполук залежить від стехіометрії поверхні TiO_2 і кількості Fe [148]. При високій початковій шорсткості підкладки TiO_2 (110) спостерігається режим двовимірного зростання до трьох моношарів, далі плівка фрагментує, а при низькій кластери Fe ростуть безпосередньо на поверхні TiO_2 [149]. Незалежно від стехіометрії, на межі метал-оксид відбувається відновлення TiO_2 і окиснення Fe завдяки електронному обміну, тобто взаємодія пов'язана з кількістю доступного кисню. Fe при осадженні спочатку окиснюється, а Ti на міжфазній межі відновлюється, Fe^0 проявляється при покритті, відповідному приблизно 0,7 моношарів [150]. У забороненій зоні TiO_2 при покритті значно менше одного моношару

виділяються два підрівні, відповідні дефектним станам Ti і Fe. Разначена інкапсуляція кластерів Fe на з монокристалічному TiO_2: після відпалу при 500-700 °C у вакуумі мікрочастинки Fe майже повністю покриваються TiO_x, в той час як Fe зберігає металеві властивості [151].

Поведінка при осадженны тонких плівок Cr на TiO_2 досліджувався в роботах [152-154]: формування перехідного шару, «змочування» підкладки окисненим Cr. Змочування корелює з відновленням TiO_2, Cr взаємодіє з киснем підкладки. При відпалі відбувається кластеризація Cr і його дифузія вглиб підкладки, при тривалому відпалі Cr розчиняється повністю.

При дослідженні Mo на TiO_2, спостерігadся ріст Странського-Кристанова: після заповнення трьох моношарів починався ріст острівців [155]. Перші три моношари складаються з Mo_2O_3 і MoO_2, вільувається відновлення титану до Ti^{3+} і Ti^{2+}, реконструкція поверхні TiO_2. Шорсткість поверхні знижується, острівці Mo^0 не мають переважної орієнтації.

Металевий V інтенсивно реагує з TiO_2 [156-160]: атоми V займають позиції Ti в шестерній координації, розташовані під верхнім кисневим шаром, структура TiO_2 зберігається [156]; при осадженні V в присутності кисню утворюються низькі оксиди ванадію, які слабо взаємодіють з підкладкою [157]; при кількості V, еквівалентному моношару, спостерігається відновлення Ti; при подальшому осадженні утворюється шар металевого V. Нестехіометричні підкладки взаємодіють з V слабкіше. Спостерігали перенесення заряду, окиснення V і відновлення Ti на перших етапах і подальше утворення ванадієвого шару [158]. Під впливом кисню ванадій окиснюється до V_2O_3, V_2O_5 не утворюється. Перенесення заряду призводить до утворення V^{3+}, V^{2+} і Ti^{3+} [159]. Утворюються частинки розміром 10-15 Å і товщиною, відповідною як одному, так і двом моношарам V. При осадженні більше одного моношару утворюється двовимірна гранульована плівка металевого V без далекого порядку. Відпал вище 600 К призводить до окиснення раніше відновленого Ti і дифузії V вглиб TiO_2. Для більш високих температур спостерігалося упорядкування ванадієвого шару [160]. У випадках осадження V при 573 К або

відпалу при 670 К утворюється «заплаточна» структура, через часткове перетворенням TiO_2 (110)-(1×2) в TiO_2 (110)-(1×1) при повторному окисненні.

При осадженні Nb на TiO_2 перші два моношари ніобію окиснюються, TiO_2 під ними відновлюється. Взаємодифузія при кімнатній температурі утруднена кінетично. При температурі підкладки 950 °C [161] весь осаджений Nb окиснюється, шар оксиду Nb зростає епітаксіально. При вирощуванні епітаксіальних плівок легованого Nb TiO_2 на поверхні рутилу Nb заміщає Ti в кристалічній решітці з утворенням твердих розчинів $Nb_xTi_{1-x}O_2$, якість кристала і шорсткість поверхні плівок сильно залежать від орієнтації підкладки [162].

Гафній на відновленому рутилі утворює суцільний шар HfO_2 [163]. Для товщого покриття спостерігається утворення металевого гафнію, ймовірно в формі кластерів, який окиснюється при відпалі.

Нестехіометрична поверхня TiO_2 була отримана осадженням Ti на стехіометричний TiO_2 [164], стехиометрія може бути досягнута відпалом при високому парціальному тиску кисню. Шар титану товщиною 4 Å окиснюється з утворенням шару оксиду товщиною ~12 Å [165]. Вище адсорбує металевий Ti, щоб цілком покрити поверхню потрібно 20 Å титану. Можна зазначити дослідження термічної стабільності TiO_x на TiO_2 [166], де інтенсивна дифузія на поверхні TiO_2 відбувається між 400 і 700 К, а дифузія вглиб починається вище 700 К. Переважає дифузія титану, а не кисню або кисневих вакансій.

Цезій демонструє осадження на TiO_2 за механізмом Странського-Кристанова нижче кімнатної температури. Має місце перенесення електронів, в першому моношарі Cs окиснений, а поверхня TiO_2 частково відновлена [167]. При збільшенні кількості Cs його іонізація зменшується від практично повної до 12%. При насиченні поверхні цезієм відбувається перегрупування аніонів, цезій і титан конкурують в з'єднаннях з киснем.

Калій, адсорбований на TiO_2, відновлює підкладки аж до металевого стану, який досягається шляхом відпалу до 1000 К [168]. Таке істотне відновлення поверхні знижується з десорбцією калію. Адсорбція калію на TiO_2 досліджувалася теоретично, згідно з розрахунками [169] відбувається

окиснення калію з перенесенням заряду до титану, в [170] модель з кластерами середнього розміру дає розумний опис процесу адсорбції. Експериментально встановлено, що калій при взаємодії з TiO_2 (100)-(2×2) адсорбується на місткових атомах кисню з перенесенням заряду через них до титану [171].

Встановлено, що для відновленої поверхні TiO_2 (110)-(1×1) натрій адсорбується на рядах «мостікових» атомів кисню, утворюючи шар (4×2) [172]. Адсорбція на чистих ділянках з надрешіткою (2×2) передбачає локалізацію натрію в позиціях з четверний координацією до кисню, що супроводжується перебудовою поверхні. Атоми натрію на TiO_2 взаємодіють з киснем і утворюють суцільний шар [173]. Згідно запропонованої моделі, поверхня складається з упорядкованих димерів Na_2O. Відбувається перенесення заряду і відновлення титану. Натрій при осадженні на TiO_2 спочатку займає позицію «суміжну» з одим з місткових атомів, таким чином вивільняються кисневі аніони [174]. За теоретичними розрахунками [175] при адсорбції менше 0,5 еквівалентного моношару натрію на TiO_2, атоми натрію займають позицію, в якій квазісиметрично пов’язують три атоми кисню: два виступаючих і один базальний. Відбувається перенесення заряду на катіон титану в п’ятерній координації.

Досліджена електронно-стимульована десорбція O^+ і Li^+ з TiO_2 після адсорбції літію [176]. Вище 1500 K відбувається необоротна перебудова поверхні TiO_2. Від 300 до 900 K при покритті менше моношару відбуваються оборотні зміни перетинів десорбції зі зміною температури, більше моношару зміни тають незворотними.

Також досліджено осадження біметалевих покриттів Ir-Au на TiO_2 [177]. Виявлено взаємодію Ir-Au, IrO_2-Au^0 після прожарювання і Ir^0-Au^0 після відновлення.

Таким чином, вивчена дуже значна кількість контактних пар метал – діоксид титану. Необхідно зазначити, що, за деякими винятками, проявляється явна тенденція: усі метали чітко поділяються на неактивні, для яких не спостерігається інтенсивних окиснювально-відновних реакцій з підкладкою, і

активні, в яких кисень з підкладки переходить в металеве покриття. Інтенсивність цієї взаємодії, а також змочуваність TiO_2 металом помітно корелює зі спорідненістю металу до кисню (лужноземельні метали окиснюються безпосередньо під час осадження навіть при низьких температурах, для міді потрібний відпал, золото не окиснюється). Добре охарактеризована нуклеація тонких покриттів на TiO_2. Помітні тенденції до епітаксіального росту твердих покриттів на TiO_2. Якщо метал, що контактує з TiO_2, легко окиснюється, так чи інакше відбувається також відновлення підкладки до TiO_{2-x}. Іноді істотним є вплив середовища, особливо присутність кисню, що може помітно змінювати протікання реакції і властивості утворених покриттів. Також важливим є ефект SMSI, під яким розуміють комплекс явищ: перетікання електронної густини, утворення хімічних зв'язків, зміну морфології покриттів, інкапсуляцію металу оксидом тощо. Ефект може бути дуже інтенсивним у тому числі і для благородних металів (платина, паладій), забезпечуючи високу адгезію металу до TiO_2. У багатьох роботах зазначена роль кисневих дефектів у структурі TiO_2 при взаємодії з металами, які дуже істотно впливають на процеси взаємодії оксиду з металами.

Однак переважна більшість досліджень стосуються вивчення взаємодії на мікро- і нанорівнях — тонких плівок і мікрочастинок металів на TiO_2, змочування в макромасштабах досліджувалося лише для алюмінію, а питанням отримання з'єднань TiO_2 увага майже не приділена. Вивчення взаємодії на макрорівні може дати додаткові відомості про властивості контактних пар метал-TiO_2.

1.4.2. Діоксид цирконію

1.4.2.1. Загальні властивості діоксиду цирконію

Цирконій зустрічається в природі в концентрованому (мінерали) і розсіяному стані (ізоморфні домішки). В середньому масова частка цирконію в

земній корі становить 2,8 × 10^{-2} % (одинадцяте місце серед інших елементів). Промислове значення мають мінерали циркон $ZrSiO_4$ і баделліт ZrO_2.

При температурі 1676 ± 10 °С циркон дисоціює на ZrO_2 і SiO_2. Цю властивість циркону використовують для отримання ZrO_2 в промисловості [178]. Застосовуються наступні методи: плазменне плавлення циркону з подальшим відділенням кремнезему хімічними і фізичними методами; плавлення в дугових печах в присутності відновника (коксу), завдяки чому кремнезем вдається відокремити ще на стадії плавки, тому що SiO_2 відновлюється до летючого SiO; спікання циркону з добавками лужноземельних оксидів, які знижують температуру дисоціації внаслідок зв'язування кремнезему оксидними добавками. Також можливе спікання циркону з фторидом алюмінію, гідротермальна обробка циркону оксидами лужноземельних металів при 300-380 °С та інші методи. Для отримання ZrO_2 підвищеної чистоти, циркону переводять в водо- або кислоторозчинні сполуки (розкривають), шляхом його високотемпературної обробки лужними реагентами, фтористими солями або хлоруючими агентами, утворені сполуки розчиняють, осаджують солі цирконію з розчину і отримують ZrO_2 термічною обробкою.

Для виготовлення виробів з ZrO_2-матеріалів застосовують стандартні керамічні технології підготовки маси (помол, магнітна сепарація), і формування (пресування порошків, шлікерне лиття, протяжка і лиття під тиском). ZrO_2 властиве спікання в твердій фазі, температура випалу — 1550-1800 °С. Для виготовлення високощільної кераміки застосовують випал під тиском. Варіюванням складу і режиму термообробки можна отримати вироби з різними властивостями. Виробляють два типи ZrO_2-кераміки: матеріали з високою міцністю і матеріали з високим опором термічному удару. Для отримання монокристалічного діоксиду цирконію застосовують метод високочастотного плавлення в гарнісажі.

Діаграма стану O-Zr представлена на рис. 1.4 [179]. Згідно ній, ZrO_2 може утворювати нестехіометричні фази з дефіцитом по кисню (ZrO_{2-x}). Інші сполуки

на діаграмі не представлені, проте встановлено існування проміжних фаз, зокрема ZrO і Zr_3O [180, 181], хоча вони виявлені тільки у вигляді тонких прошарків між цирконієм і утвореним при його окисненні ZrO_2.

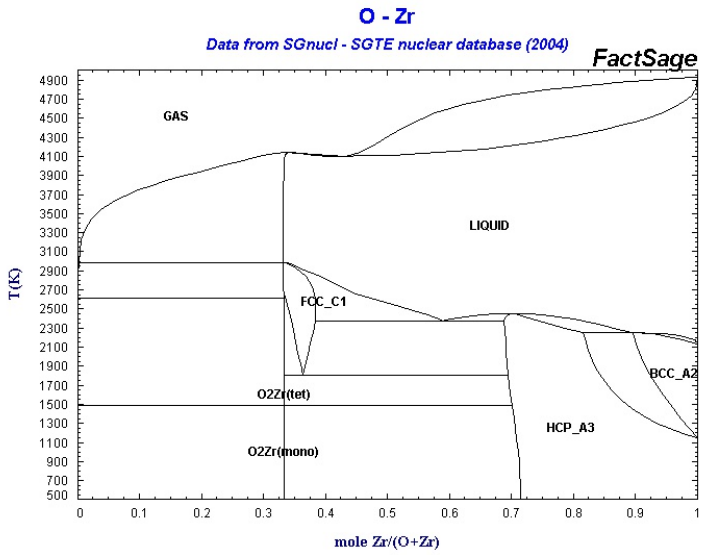


Рис. 1.4. Діаграма стану кисень-цирконій [179]

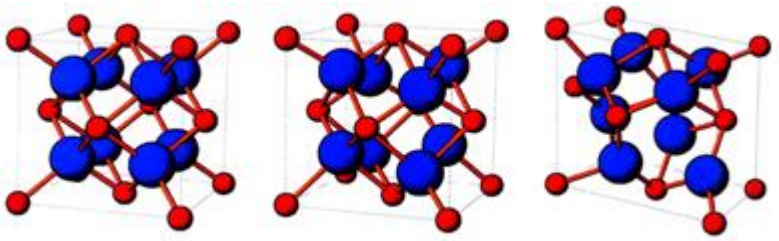
Деякі властивості діоксиду цирконію представлені в таблиці 1.3.

Усі кристалічні форми діоксиду цирконію перетворюються одна в іншу за схемою α↔β↔γ (рис. 1.5). Для α↔β перетворення характерною є розбіжність температурних інтервалів прямого і зворотного переходів, тобто гістерезис, що пояснюється наявністю в структурі напружень, якими супроводжуються поліморфні перетворення, і їх взаємодією з залишковими напруженнями в зразку. Гістерезисну петлю можна охарактеризувати чотирма температурними точками (рис. 1.6): початку α→β перетворення ($t_{\alpha\to\beta}$), кінця цього перетворення (t_β), початку зворотного перетворення β→α ($t_{\beta\to\alpha}$) і кінця останнього (t_α). За даними різних дослідників значення температур цих точок коливаються в широких інтервалах: 800-1193 °С ($t_{\alpha\to\beta}$), 1120-1260 °С (t_β), 1250-935 °С ($t_{\beta\to\alpha}$) і 950-700 °С (t_α). Коливання температурних параметрів гістерезисної петлі обумовлено впливом домішок, в тому числі HfO_2, умовами отримання проби, термічною передісторією зразка, режимом нагрівання, структурними дефектами, а також методом дослідження.

Таблиця 1.3

Деякі властивості діоксиду цирконію [178]

Молекулярна маса, а.о.		123,2188
Параметри решітки, нм	a	0,517
	b	0,526
	c	0,53
Густина, г/см^3, при 298 К		5,56
Теплота утворення, кДж/моль, при 298 К		1100,6
Ентропія, Дж/(моль×К), при 298 К		50,317
Вільна енергія утворення, кДж/моль, при 298 К		1034,07
Температура плавлення, К		2963
Температура кипіння,		до 4573
Теплота плавлення, кДж/моль		87,085
Теплота випаровування, кДж/моль, при 298 К		752,787
Теплота сублімації, кДж/моль, при 0 К		741,064
Твердість за мінералогічною шкалою		6,5-7
Мікротвердість, МН/м^2, при Т, К	543	9807
	1073	2942,1
Показник заломлення	n_g	2.2
	n_m	2.19
	n_p	2.13



а б в

Рис. 1.5. Структура ZrO_2 різних модифікацій [182]:
а — кубічної (γ); б — тетрагональної (β); в — моноклінної (α)

α→β перетворення є мартенситним і здійснюється переміщенням меж в площині 100 та супроводжується двійникуванням, характеризується стисненням структури, зворотний перехід, відповідно, розширенням.

При температурах вище 2200 °С для ZrO_2 характерно також β↔γ перетворення. Воно відбувається в інтервалі температур 2258-2350 °С з

мінімальним гістерезисом в 30 °С. Наявність вузького гістерезису дозволяє вважати, що перетворення не пов'язане з істотною перебудовою структури, а відбувається за рахунок незначного переміщення атомів. Як і будь-яке енантіотропне перетворення воно відбувається з поглинанням тепла і характеризується стисненням структури.

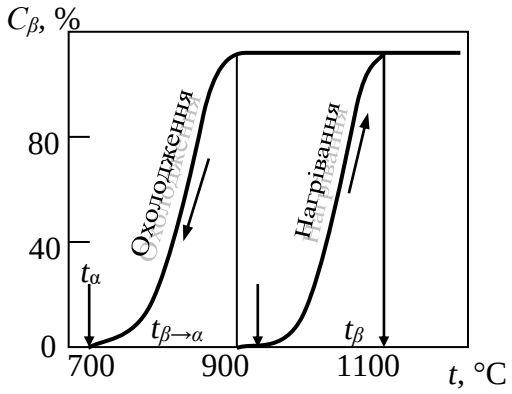


Рис. 1.6. Петля гістерезису при α→β перетворенні ZrO_2 [181]

Оскільки в ряду α → β → γ йде ущільнення структури, підвищення тиску призводить до розширення області стійкості високотемпературних модифікацій в бік низьких температур.

При фазових перетвореннях ZrO_2 дуже часто утворюються метастабільні форми, зазвичай при переході аморфного ZrO_2 в кристалічний стан. Їх існування можна пояснити стабілізуючою дією домішок, дефектів, змінами поверхневої енергії. Очевидно, вплив всіх перерахованих чинників можна розглядати як прояв більш фундаментальної властивості речовини: вони визначають характер і значення внутрішніх напружень, еквівалентних зовнішньому тиску, при якому є стійкою більш високотемпературна форма ZrO_2. Тому термін «метастабільній» слід розуміти умовно.

Для запобігання об'ємних інверсій ZrO_2 стабілізують переведенням його в стійку високотемпературну модифікацію, вводячи добавки структурно близьких до нього оксидів, що утворюють с ZrO_2 тверді розчини з кристалічною структурою типу флюориту: MgO, CaO, Y_2O_3, CeO_2, Ce_2O_3,

Yb_2O_3, Sc_2O_3 тощо. Для утворення твердих розчинів іонні радіуси катіонів добавки і цирконію повинні бути близькі, добавка повинна мати переважно кубічну кристалічну решітку. Зв'язок в ZrO_2 є переважно іонним, тому гетерополярність зв'язків добавок повинна бути також високою. При заміщенні іонів цирконію іонами двовалентних металів утворюється одна киснева вакансія на кожен замішаний іон цирконію, а при заміщенні тривалентними іонами — одна вакансія на кожні два заміщених іона.

Для кристалізації ZrO_2 в кубічній формі необхідно збільшення розмірів кисневих позицій, яке може бути досягнуто або збільшенням середнього радіусу катіонів шляхом заміщення цирконію іонами більшого радіусу (Ce^{4+}, Th^{4+}), або створенням вакансій в кисневій підгратці при заміні іонів Zr^{4+} іонами меншої валентності (Mg^{2+}, Y^{3+} та ін.). Практично найбільш стійкими виявляються тверді розчини, в яких розмір домішкового катіона на 10-20% більше іону цирконію, а заряд менше (Y^{3+}, Yb^{3+} та ін.) [178].

У промисловості застосовують як повністю стабілізований діоксид цирконію, так і частково стабілізований (ЧСДЦ), що містить не тільки кубічну, а й дві інші модифікації ZrO_2 [178-180]. Матеріали з повністю стабілізованого ZrO_2 мають низьку термостійкість через дуже високе термічне розширення (~ 12×10^{-6} K^{-1} до 1700 °C) [178]. Проте при неповній стабілізації коефіцієнт термічного розширення істотно знижується за рахунок поліморфного перетворення і низького КТР моноклінної фази ($5\text{-}6 \times 10^{-6}$ K^{-1}).

Теплопровідність кераміки зі стабілізованого діоксиду цирконію істотно нижче, ніж у більшості керамічних вогнетривких матеріалів (для щільної ZrO_2-кераміки близько 1,7 Вт/(м×К) при 400 °C).

Міцність ZrO_2-кераміки, отриманої за традиційною технологією, становить ~ 2000 МПа на стиснення, ~ 150 МПа на розтягнення, ~ 200 МПа на згин (при 20 °C) [178]. Проте можливе виробництво ЧСДЦ-кераміки, міцність, термічна стійкість, ударна в'язкість якої значно вищі, зокрема, міцність на згин може досягати 600 МПа. Зміцнення ZrO_2-кераміки носить трансформаційний характер: при тривалих витримках нижче температури стійкості кубічної фази

тетрагональний ZrO_2 виділяється не лише на межах зерен, але і всередині них. Можна підібрати умови термообробки, після яких розмір зерен тетрагональної фази буде нижче критичного і її перехід в моноклінну стане термодинамічно неможливим. При проходженні тріщини крізь таке включення тетрагональна фаза перейде у моноклінну, поглинанувши енергію тріщини.

Матеріали на основі ZrO_2 мають значну високотемпературну електропровідність [178, 181]. Це обумовлено типом кристалічної решітки — просторова геометрія структури флюориту дозволяє аніонам мігрувати по пустотах катіонних тетраедрів, причому, чим менше радіус катіона, тим більше розміри цих пустот. У ZrO_2 розмір катіона один з найменших серед оксидів флюоритної структури, тому електропровідність діоксиду цирконію висока, при цьому число переносу іонів кисню близьке до одиниці. Передумовою високої іонної провідності стабілізованого ZrO_2 є наявність в ньому великої концентрації кисневих вакансій.

Також, як TiO_2, через особливості електронної структури сполук перехідних металів, матеріали на основі ZrO_2 можуть втрачати кисень (наприклад, при відпалі в вакуумі або відновлювальному середовищі) і утворювати нестехіометричні фази ZrO_{2-x} [181].

Область гомогенності діоксиду цирконію за одними даними [180] ZrO_2-$ZrO_{1,77}$ за іншими [183] ZrO_2-$ZrO_{1,7}$. При цьому електрична нейтральність кристалу зберігається, оскільки одночасно з позитивно зарядженим дефектом решітки (вакансією) з’являються електронні дефекти: киснева вакансія захоплює один або два електрони. Це викликає зміни електронної структури кристалічної решітки (рівня Фермі), що впливає на властивості: зі збільшенням дефіциту кисню кристалографічні параметри зростають, густина зменшується; чим більше структурних дефектів в кристалі, тим легше він руйнується тепловими коливаннями решітки, відповідно знижується температура плавлення; мікротвердість збільшується, межа пружності падає, відповідно міцність матеріалу зменшується.

Порівняно висока механічна міцність до 2200-2400 °С, низька теплопровідність, висока скло-, шлако- і металостійкість, стабільність в вакуумі, окисній і відновній атмосфері обумовлює застосування матеріалів з ZrO_2 в якості вогнетривів [178]. Незважаючи на високу вартість вогнетривів з діоксиду цирконію, їх застосування в теплових агрегатах дозволяє значно поліпшити якість виплавленого металу і збільшити тривалість експлуатації обладнання без ремонту футеровки. Вогнетриви на основі ZrO_2 застосовують в сталеплавильному виробництві для розливних і стопорних систем, для плавки агресивних і марганцевістих сталей, титану, хрому, ітрію тощо [184].

Унікальне поєднання таких властивостей стабілізованого діоксиду цирконію, як висока температура плавлення, стійкість до сублімації, відносно висока електропровідність при температурах понад 900 °С і доступність робить його найбільш перспективним матеріалом з усіх оксидів для виготовлення нагрівальних елементів, що працюють в окисних середовищах при 900-2200 °С [185]. Електрофізичні властивості твердих розчинів на основі ZrO_2 визначили можливість їх використання в якості твердого електроліту цілого ряду електрохімічних пристроїв [186]. Це високотемпературні паливні елементи, електрохімічні датчики кисню, електролізери різних типів тощо.

Керамічні матеріали вважаються ненадійним конструкційним матеріалом через низький опір руйнуванню. Однак за рахунок використання фазових перетворень було досягнуто суттєве підвищення міцності і в’язкості руйнування ZrO_2-кераміки, що зумовило її використання як конструкційної для виготовлення сухих підшипників шнекових конвеєрів, автомобільних деталей, екструзійних матриць, деталей рідинних і шламових насосів, лопаток вугільних транспортерів тощо.

Також ZrO_2використовується для виробництва катодів електричної дуги, захисних покриттів на поверхні металоконструкцій і вогнетривів, монокристалічних і полікристалічних волокон, в комп’ютерах (конструкції дисководів), лез (хірургічний інструмент, ножиці для волосся, дискові ножі для

паперу тощо), біокераміки. Завдяки високому коефіцієнту заломлення прозорі монокристали ZrO_2 широко застосовуються в ювелірній справі (фіаніти).

1.4.2.2. Контатна взаємодія ZrO_2 з металами та з'єднання ZrO_2-кераміки

Перші дослідження змочування діоксиду цирконію металевими розплавами представлені, очевидно, в роботі [187], де досліджувався змочування нестехіометричного діоксиду цирконію нікелем, залізом і кремнієм. Крайові кути змочування склали 96° для нікелю, 118º для заліза і 92º для кремнію.

Досліджували змочування міддю різних оксидних матеріалів, в той числі ZrO_2 [188]. Змочування залежить від атмосфери, температурного режиму, добавок. При 1200 °С у повітряному середовищі мідь повністю розтікається по ZrO_2 протягом двох хвилин.

ZrO_2-кераміку змочували високочистими розплавами міді, нікелю і кобальту в аргоні, змочування не спостерігалося, впливу присутніх в атмосфері печі парів металів та часу витримки не виявлено [189].

Вивчали змочуваність ZrO_2-кераміки Al, Cu і Ag [190]. Змочування дещо поліпшується з температурою, наприклад для алюмінію при 900 °С θ = 145°, при 1000 °С θ = 121°, при 1100 °С θ = 87 °С і при 1200 °С θ = 59°. Робота адгезії прямо пропорційна вільній енергії утворення оксиду металу.

Досліджена змочуваність і паяння ZrO_2-кераміки сплавами системи Al-Cu з різними концентраціями Cu при 1100 °С в вакуумі [191]. Кращі результати отримані для сплаву з 1,7 ат. % Cu: крайовий кут змочування ~55°, міцність з'єднань кераміка-кераміка на зсув понад 100 МПа (для чистого Al — 52 МПа). Збільшення вмісту міді веде до окрихчення припою і зниження міцності.

При змочуванні ZrO_2-кераміки нікелем і хромом оцінювали міцність на зсув зчеплення застиглих крапель з керамікою [192]. Крайовий кут змочування склав понад 90°, що свідчить про малу інтенсивність хімічної взаємодії

розплавів з ZrO_2. Міцність на зсув між застиглими краплями і керамікою склала 39 МПа для ZrO_2-нікель, 5,1 МПа для ZrO_2-хром.

Для визначення поверхневої і міжзеренної енергії ZrO_2 досліджувався змочування ZrO_2-кераміки Ni і Sn [193] в аргоні при 1573-1873 К досить тривалий час, щоб досягти рівноваги за рахунок деформації твердої фази. Поверхню кераміки досліджувалася профілографом, результати використані для розрахунків поверхневих натягів ZrO_2. Виведено температурні залежності для поверхневих натягів в твердій фазі.

Досліджували контакт Fe та Al з ZrO_2 [194]. Fe розтікається швидше, змочування покращується з підвищенням вмісту стабілізатора у ZrO_2.

Також досліджувалося змочування ZrO_2-кераміки з вмістом Y_2O_3 3 і 8% цинком в середовищі аргону, крайові кути становили понад 150°, спостерігалося деяке поліпшення змочування з підвищенням температури від 873 до 973 К [195]. Склад підкладки істотно не впливає на змочування.

Взаємодії ZrO_2 з нікелем присвячені роботи [196-216].

Міжфазну поверхню ZrO_2-Ni досліджували з перших принципів [196]. Моношар ZrO_2 сильно адгезує до поверхні Ni, товщі шари слабкіше. Робота адгезії моношару ZrO_2 до Ni складає ~2000 мДж/м^2, екстраполяція для шару нескінченної товщини дає адгезію ~750 мДж/м^2. Елементарна комірка Ni (111) // с-ZrO_2 містить 9 зв’язків: 5 коротких кисень-нікель і чотири розмитих Zr- Ni. Виявлене суттєве розупорядкування Ni підкладки внаслідок адгезії ZrO_2. Розраховувалася роль вакансій в контактній взаємодії Ni і кубічного ZrO_2. Внутрішня взаємодія в ZrO_2 домінує над міжфазною взаємодією, зв’язок Ni-O послаблюється на користь зв’язку Zr-O.

Взаємодію Ni з ZrO_2 досліджували методами теорії функціонала густини [197]. Згідно з розрахунками між поверхнями (100) ZrO_2 і Ni утворюються міцні хімічні зв’язки двох видів: гібридизація електронів з невеликою часткою іонного зв’язку Ni-Zr і іонний O-Ni, де Ni виступає донором електронів.

Проведено розрахунки з перших принципів міжфазних поверхонь Ni/ZrO_2 (001), Fe/ZrO_2 (001), Fe-Ni/ZrO_2 як для досконалого, так і для дефектного ZrO_2

[198]. Показано, як і в [197], утворення двох видів зв'язку: гібридизація метал-цирконій і іонна взаємодія метал-кисень. Ідеальні міжфазні поверхні показують міцний зв'язок метал-оксид. Адгезія метал-кисень залежить від конфігурації плівки металу. Присутність кисневих вакансій поблизу міжфазної поверхні веде до зниження роботи поділу.

Методи теорії функціонала щільності використані в [199] для дослідження адсорбції Ni на ZrO_2 (чистому і стабілізованому Y_2O_3), розглядалися дві концентрації ітрію для поверхні (111). Адсорбція нікелю зменшується в ряду: бездефектний ZrO_2-Y_2O_3 – дефектний ZrO_2-Y_2O_3 – чистий ZrO_2. У всіх випадках адсорбція відбувається на поверхневих атомах кисню. Ni має тенденцію адсорбуватися далеко від атомів Zr, що призводить до змішаної електронної структури і підвищеного переносу заряду. Теорія функціонала густини використовувалася для вивчення кластерів Ni на поверхні ZrO_2 [200]. Досліджувалася взаємодія кластера Ni, що містить від одного до п'яти атомів, з поверхнею ZrO_2 (111). Енергія кластеризації знижується з розміром кластера і позитивна, тобто Ni агрегує, а не поширюється по поверхні ZrO_2. Якщо число атомів в кластері більше двох, його форма відповідає межі (111), кластер розташовується так, щоб максимізувати взаємодію з O і Zr. Відбувається перенесення заряду від Ni до поверхні ZrO_2, що впливає на електронну структуру атомів O і Zr.

Була досліджена взаємодія між Ni і ZrO_2 в отриманому електроосадженням композитному покритті [201]. Формування нових фаз не виявлено, в міжфазних областях спостерігалося перекриття d-орбіталей атомів Ni і катіонів Zr^{3+}.

Вивчалось змочування ZrO_2-кераміки Ni і промисловими сплавами на основі системи Ni-Cr-Co: UD520, UD718, UD720, WASPALOY (вміст Ni вище 50, Cr 17,9-19,2, Co 5-14,7 ат.%) [202]. Крайові кути склали 118-125°, що пояснюється відсутністю взаємодії. Досліджували матеріал, що містить 10 % Ni і 90 % ZrO_2 стабілізованого Y_2O_3, CaO або MgO [203]. Зразки витримували на повітрі 1 і 10 год, на поверхні розділу з'являється шар оксиду нікелю, що не

взаємодіє з ZrO_2, стабілізованим Y_2O_3 і CaO. Зазначено розчинення MgO, в результаті частина ZrO_2 перейшла в моноклінну фазу, це спричинило мікророзтріскування.

Ni фольгу поміщали між шарами кераміки (ZrO_2-$3Y_2O_3$, ZrO_2-$12CeO_2$ і ZrO_2-$3Y_2O_3$-$10CeO_2$) і термооброблялиі 0,5-3 год при 1273 К під тиском [204]. Міцність на розтягнення для ZrO_2-$3Y_2O_3$ склала 30,6 МПа, для ZrO_2-$12CeO_2$ – 22,6 МПа, для ZrO_2-$3Y_2O_3$-$10CeO_2$ –36,6 МПа. На межі розділу виявлений шар оксиду нікелю, який збільшував адгезію в з'єднанні.

В роботі [205] між деталями з ZrO_2-кераміки (з NiO покриттям і без нього) розташовували Ni фольгу та нагрівали у повітрі і частково відновному середовищі 10 хв при 1450 і 1460 °С. Міцність з'єднань ZrO_2/Ni/ZrO_2 становить 6,5 і 17,9 МПа для 1450 і 1460 °С відповідно, ZrO_2/NiO/Ni/NiO/ZrO_2 — 51,2 МПа. Збільшення міцності пояснене утворенням при 1440 °С евтектики Ni-NiO.

Вивчено гаряче пресування порошку ZrO_2 в нікель (55 МН/м^2, 1300 °С) [206]. Утворюється плавний перехід від кераміки до металу в кілька сотень мікрон, максимальна товщина досягається, коли тиск прикладається до зразка після нагрівання. Заглиблення металу в кераміку збільшує міцність з'єднання. Досліджене дифузійне зварювання ZrO_2-кераміки з собою і з Al_2O_3-керамікою через 50 мкм Ni фольги в вакуумі при 1330-1370 °С під навантаженням 50 МПа [207]. Міцність ZrO_2/ZrO_2 на триточковий згин 175 ± 14 МПа, ZrO_2/Al_2O_3 руйнувалися при механічній обробці. Вивчене дифузійне з'єднання ZrO_2 з Si_3N_4 через Ni [208]. Оптимальна температура скда\ 1000-1100 °С, міцність мало залежить від навантаження і товщини Ni при їх значеннях більше 14 МПа і 0,2 мм відповідно. Si_3N_4 розкладається в зоні контакту з Ni, взаємодії Ni з ZrO_2 не зазначено. Також ZrO_2-кераміку з'єднували дифузійним методом через Cu і Ni прокладки при 700-900 і 1000-1200 °С відповідно, навантаження 10 МПа [209]. Для Ni міцність склала 135-150 МПа, для міді 180-240 МПа. Відбулися істотні зміни структури металевих прошарків, особливо помітні для Ni, що пояснено більш низькою енергією межі (111) Ni в контакті з ZrO_2. Більш жорстка текстура прошарку Ni перешкоджає утворенню міцного контакту.

Деталі з ZrO_2-кераміки з'єднували дифузійним способом на повітрі через Ni фольгу 0,05 мм при 900 °С і навантаженні 8,17 МПа, витримка 1-90 хв [210]. На міжфазній поверхні формується шар NiO, товщина якого збільшується з витримкою. Найбільша міцність на зсув, (~50 МПа), отримана при витримці 15 хв. Зниження навантаження знижує міцність через зменшення площі контакту ZrO_2 і Ni. При підвищенні температури міцність підвищується. Вивчалося дифузійне зварювання ZrO_2-кераміки через прошарок Ni, а також з'єднання ZrO_2-кераміки з собою і Ni через шар кермету Ni-ZrO_2 градієнтного складу [211]: вміст ZrO_2 в шарах кермету становив 0, 25, 50, 75 і 100 об. %. З'єднання через нікель проводилися в високому та середньому (1 Па) вакуумі при 1050 або 1150 °С під навантаженням 2,5 і 20 МПа. З'єднання вдалося отримати при 20 МПа в середньому вакуумі, міжфазних реакцій не зазначено, тобто міцність забезпечується механічним зчепленням. Міцність склала 15-25 МПа для 1050 °С і 20-40МПа для 1150 °С. З'єднання через кермет здійснювалося в високому вакуумі при 1100, 1200 і 1300 °С під навантаженням 0,4 і 4 МПа, витримка 1 год. На межі ZrO_2-кераміки зі спеченим шаром нікелю при 1200 °С внаслідок дифузії нікелю в ZrO_2 утворився 3-4 мкм перехідний шар. При 1300 °С межі між шарами розмиваються, градієнтний перехід стає рівномірним. Також досліджувався композит 50/50 об. % Ni і ZrO_2, спечений у вакуумі при 1100-1300 °С. Виявлено реакційні зони між зернами Ni і ZrO_2, присутність фази Ni_7Zr_2. Якщо за допомогою формування градієнтного кермету з'єднували ZrO_2 з Ni, відбувалося розтріскування по шару зі 100 % ZrO_2, без шарів 100% ZrO_2 і 100% Ni, у композиті 50/50 ZrO_2/Ni розтріскування не відбувалося, що пояснюють залишковими механічними напруженнями. Виявлено присутність ZrC і Ni_7Zr_2. Досліджували дифузійне з'єднання ZrO_2-кераміки з Ni при 1073-1273 К і 0,75-262 МПа у повітрі [212]. ZrO_2 з'єднується з Ni завдяки шару NiO. Максимальна міцність на зсув 90 МПа отримана при 1173 К і 18 МПа, 900 С витримки, руйнування відбувалося по NiO або частково ZrO_2. Вивчено дифузійне з'єднання ZrO_2-кераміки за допомогою сплавів Ni-Cr [213]. Процес контролюється утворенням сполук $NiO_{1-x}Cr_2O_{3-y}ZrO_{2-z}$, де x, y і z

менше 1. Взаємодія супроводжується формуванням евтектики. Були виявлені ендотермічні процеси при 1050 і 1110 °С при спіканні суміші порошків NiCr і ZrO_2, а в разі попередньо окиснених порошків — при 980 і 1100 °С, показано зв'язок з локальним плавленням в зонах контакту кераміки з металом. Отримували з'єднання ZrO_2-кераміки з Ni дифузійним методом [214]. Відпал одержаних з'єднань на повітрі підвищує міцність, а у вакуумі знижує, оскільки розкладається NiO, що забезпечує адгезію.

В роботі [215] плівки нікелю еквівалентні 0,2-5 моношарів наносили на ZrO_2 (100) при кімнатній температурі і відпалювали при 600 К. Субмоношарова плівка цілком окиснювалось за декілька годин, для багатошарових окиснюється лише незначна частина нікелю. Окиснення пояснено рухливістю кисню в ZrO_2.

Досліджено вплив вмісту Ni в аноді Ni-ZrO_2 електрохімічних комірок на зміну морфології кермету при високих температурах [216]. З ростом вмісту Ni прискорюється укрупнення його частинок, ущільнення матеріалу через збільшенням об'єму пор і менш щільною матрицею ZrO_2 (зменшення числа контактів між його частинками).

Контактна взаємодія благородних металів з ZrO_2 розглянута в [217-227].

Досліджувався коагуляція при нагріванні тонких плівок Au на монокристалах ZrO_2 [217]. Твердофазне дезмочування починається з зародження мікропорожнеч на межі оксид-метал, які ростуть до утворення отворів в плівці. Повне дезмочування забезпечується дифузією, обумовленою мінімізацією поверхневих енергій в системі. Завдяки десорбції кисню з підкладки в плівці формуються бульбашки. Початок дезмочування пов'язаний зі зростання зерен внаслідок дифузії та формуванням пустот внаслідок неузгодженості кристалографічних орієнтацій; формуванням горбків на плівці внаслідок термонапружень та бульбашок внаслідок виділення кисню з ZrO_2. Крайовий кут на початковій стадії становив 10-20°, далі зростав до 70°.

Після відпалу у водні суміші порошків платини і ZrO_2при 900 °С збільшувався параметр гратки платини, тобто формувався твердий розчин, а при 1000 °С з'явився інтерметалід Pt_3Zr [218]. Коли суміш чистого ZrO_2 і Pt

відпалювали в аргоні або в вакуумі, взаємодії не спостерігалося, проте добавка CaO або SiO_2 призводила до утворення інтерметалідів.

ZrO_2-кераміку з'єднували через платинову плівку в середовищі кисню [219]. Міцність при зсуві досягала 143 МПа. В контактній області утворюється шар менше 90 нм завтовшки, що складається з речовини системи Pt-Zr-O, в якій кисень знаходиться в менш іонізованому стані.

Вимірювалися спектри електрохімічного імпедансу і поляризаційного струму спокою на пористих електродах Pt/ZrO_2 в атмосфері $CO-CO_2$ при 600-1000 °C [220]. З'ясовано, що імпеданс визначається дифузією кисню в ZrO_2 до релаксації на контактній межі Pt/ZrO_2. Фольгу паладію поміщали на ZrO_2 і гріли в вакуумі до 1600 °C 10 хв [221]. На межі Pd/ZrO_2 виявлена сполука $PdZr_2O_x$. Відбувалося утворення, випаровування і розкладання PdO з формуванням невеликих пустот на поверхні $PdZr_2O_x$. Утворення ітерметаліду поліпшило змочування. Платину напилювали на поверхню монокристалів ZrO_2 (100) і (111), зразки відпалювали при 1023 К 11 хв, 22 хв та 48,5 год на повітрі [222]. Орієнтація плівки щодо підкладки відповідає (111). На поверхні (100) плівка при відпалі набуває морфології «риб'ячої луски» з великою кількістю Pt меж зерен, а на (111) утворюються тераси з кристалографічних вираженими краями. Ефект пояснюється відповідністю кристалографічних орієнтацій плівки і підкладки — для (111) неузгодженість значно менше, ніж для (100).

Плівку платини наносили на поверхню ZrO_2 (111) імпульсним лазерним осадженням [223]. Щільну плівку отримували осадженням при 973 К або тривалим (до двох тижнів) відпалом на повітрі при 1023 К, пористу осадженням при 1273 К або відпалом при більш високих температурах. Також платинове покриття на ZrO_2 отримували впаленням паст. Всі платинові плівки мали орієнтацією (111) щодо ZrO_2.. Плівки, осаджені при 298 К полікристалічні, а при 973 К і вище монокристалічні. У плівках, осаджених при 1023 К утворюються гексагональних отвори, відповідної орієнтації (111).

Плівку платини наносили на ZrO_2, а також Si_3N_4 і відпалювали при 598-1193 К [224]. В плівці утворюються розриви, рання стадія розриву може бути

описана методами термодинаміки як перехід порядок-хаос. Домінуючим механізмом початкового розриву є пов’язане з наявністю дефектів безбар’єрне зародження дірок в спіноідальному режимі. До 1073 К ріст отворів обмежений по поверхні. Кінетику агломерації плівки контролюють два незалежні процеси: один відноситься до межі плівка-атмосфера, інший до межі плівка-підкладка.

Досліджували морфологію платинових Pt, нанесених на ZrO_2 впаленням пасти і магнетронним напиленням [225]. Покриття з пасти дуже пористі і шорсткі. Напилені плівки компактні, при відпалі фрагментуються, що спостерігалося вже після відпалу при 1123 К на повітрі, хоча Pt залишалася полікристалічною з довільною орієнтацією граней, після відпалу при 1373 К майже повністю трансформувалася в монокристали з орієнтацією до підкладки (111). Міжфазна поверхня після цього характеризується великими порами і містковими структурами. При повторному осадженні Pt на ZrO_2 і відпалу при 1373 К утворюється мережа з’єднаних платинових острівців.

Вивчені плівки Pt і Pd на ZrO_2 (111) [226]. Розглядався вплив на структуру плівок нагріву і поляризації. Плівки Pt були монокристалічні, хоча зустрічалися дефекти — двійники 100-300 нм розміром. При відпалі двійники зникають, на їх місці утворюються отвори. Частина двійників в плівках зберігається, якщо підкладка сама багата двійниками. При поляризації і ці двійники зникають. Pd плівки поводяться аналогічно, однак при відпалі сильніше відбувається дезмочування, крім того, вони окиснюються при температурах 500-700 °C і парціальному тиску кисню вище 10^{-3} мбар. Поляризація також призводить до окиснення паладієвих плівок.

При нагріванні платинової плівки на ZrO_2 спочатку утворюються отвори, далі вони ростуть з утворенням доменів платини, з'єднаних «містками» [227]. Площа відкритої поверхні ZrO_2 і висота платинових часток досягають максимуму, а розмір часток мінімуму. Далі «містки» руйнуються і платинові острівці розширюються зі зменшенням висоти.

Досліджували змочування ZrO_2-кераміки розплавом Mn. Щільну ZrO_2-кераміку з 3 і 8% Y_2O_3 змочували при 1300 °C в аргоні, $\theta \approx 80°$ [228]. Виявлено

зростання зерен на поверхні розділу і збільшення об'єму зерен, що пояснюється проникненням Mn в кераміку з утворенням твердих розчинів ZrO_2-Y_2O_3-MnO, в яких слабше зв'язок метал-кисень і більше кисневих вакансій.

Використовували підкладки ZrO_2-$3Y_2O_3$ для експериментів по змочуванню Mn в [228] (вони містили 9,9 мас. % MnO). Досліди проводили при 1300 °C в аргоні. На щільних підкладках крайовий кут склав менше 80°, на пористих з Y_2O_3 – 115-120°, на пористих, що не містять Y_2O_3 – 85-90°. Досліджувалися підкладки з пористої і щільної ZrO_2-кераміки після тривалого контакту з розплавленим марганцем [229]. На щільних підкладках швидко досягнуто рівноважного крайового кута змочування 79°, на пористих розтікання тривало 2 год, рівноважний крайовий кут змочування склав 86°.

ZrO_2 використовується в якості вогнетриву тому досліджувалася взаємодія ZrO_2 з високотемпературними розплавами металів [230-232].

Вивчено стійкість до металевих розплавів вогнетривкого бетону, з ZrO_2 (94%) і високотемпературного гідравлічного в'яжучого на основі $BaAl_2O_4$ або $SrAl_2O_4$ (6%) [230]. Взаємодію з розплавами, що містять Fe, Zr, Cr і Ni вивчали з використанням неізотермічного тигля, в якому плавили метали або їх суміші. Бетон поводиться як інертний високотемпературний матеріал, який руйнується тільки при досягненні температури плавлення одного з компонентів.

Досліджувлася взаємодія ZrO_2-кераміки з різними розплавами оксидів при 2300 °C [231]. Встановлено, що інтенсивність взаємодії залежить від парціального тиску кисню, співвідношення оксидної і металевої фаз в розплаві, особливо цирконію і оксиду заліза, пористості. Глибина просочення кераміки розплавами оксидів нікелю, титану і хрому в ізотермічних умовах більше, ніж при градієнті температур 100 °C/мм.

При взаємодія Ti з керамікою ZrO_2-5CaO в тиглі встановлено — Ti змочує кераміку і проникає в пори [232]. Виявлена дестехіометризація ZrO_2, формування TiO_2 на межі фаз, утворення фази α-Zr (O), у вигляді розподілених в матриці ZrO_{2-x} сферичних частинок. Зазначено підвищення концентрації CaO в ZrO_{2-x} до 12,79 %, вторинний ZrO_{2-x}, що не містить Ca сформований при охолодженні з α-

Zr (O). В α-Zr (O) були присутні включення $CaZrO_3$, сформовані внаслідок виділення Zr (O) з ZrO_{2-x} і підвищення концентрації Ca. Взаємодія Ti з ZrO_2 дуже інтенсивна.

Взаємодії Ti сплавів з ZrO_2 присвячені також роботи [233-238]. Досліджувався взаємодія частинок ZrO_2 з Ti у вакуумі при 1200-2000 °C [233]. Утворювалися тверді розчини заміщення титану в ZrO_2 (до 4 ат.%). Ti також розчиняв кисень і цирконій (до 10 ат.%).

Також було проведено твердофазне з'єднання ZrO_2-кераміки зі сталлю через Ti прошарок: збірку сталь/титан/кераміка/титан/сталь витримували під тиском 100 МПа протягом 15-30 хв при 1000 °C [234]. Спостерігалося характерне потемніння ZrO_2 внаслідок втрати кисню, який після витримки 30 хв дифундував вглиб Ti на 30 мкм. Дифузії Zr в Ti і утворення оксидів титану на не спостерігалося.

Вивчене твердофазне зварювання ZrO_2-кераміки за допомогою чистого Ti і сплаву Ti-6Al-4V при 1162, 1245, 1328 і 1494 °C і тиску 5 МПа протягом 15-180 хв [235]. Щоб уникнути значної дестехіометризації ZrO_2 використовувався Pt прошарок між металом і керамікою. В експериментах без Pt ZrO_2 інтенсивно втрачав кисень до формування $ZrO_{1,6}$, на міжфазнвй поверхні формувалося два шари: один містив Ti, Zr і O, другий тільки Ti і O, тобто в Ti дифундували не лише O, але і Zr. Для високих температур і тривалої витримки спостерігалося формування Ti_2O_3 на міжфазній межі Ti/оксид. У дослідах з Pt прошарком на межі ZrO_2-Pt формувався шар, що містить Zr, O і Pt, також відбувалося досить інтенсивна взаємодія Pt з Ti. У всіх випадках міцність з'єднань була низькою.

Контакт титанового розплаву з ZrO_2 досліджувався в [226]. Безпосередньо в зоні контакту утворюється ZrO_{2-x} з $x \approx 0,3$, а в глибині підкладки виявлені сферичні частинки твердого розчину Zr (O) і кристалітів ZrO_{2-x} з $x \approx 0,1$. На поверхні утворився шар TiO, а на ньому твердий розчин цирконію і кисню в титані, з якого виділялася фаза Ti_2ZrO. Оксиди-стабілізатори (CaO і Y_2O_3) не розчинялися в розплаві. При охолодженні з твердого розчину кисню в титані виділялися впорядковані фази Ti_2O і Ti_3O.

Досліджувалосяся змочування і взаємодія в системі ZrO_2 (YSZ) - розплав Ti [237]. Спостерігалися градієнтне потемніння кераміки, ознаки розкладання ZrO_2 з утворенням Zr (O). Невелика кількість (менш 1,5%) Ti розчинилася в підгратці ZrO_2. З боку розплаву утворився твердий розчин кисню в Ti, в якому присутній Zr, його проникнення менше в порівнянні з киснем. На міжфазній поверхні утворилася фаза Ti_2ZrO. Y також незначно дифундував в розплав.

Взаємодія ZrO_2 з Ti і з титаномісткими припоями розглядалася напівемпірично з точки зору термодинаміки в рамках системи Ti-Zr-O [238] Повне відновлення ZrO_2 Ti до металевого Zr з утворенням оксидів титану термодинамічно малоймовірне, можливе утворення твердих розчинів Ti-Zr-O після досягнення максимальної нестехіометрії діоксиду цирконію. Отри]мані результати збігаються з експериментальними даними з робіт [233, 235-237].

Вивчали змочування ZrO_2-кераміки гадолінієм [239]. При плавленні метал не змочує кераміку, однак протягом 110 хв розтікається до $\theta = 67°$. Спостерігалося відновлення цирконію гадолінієм і його розчинення в розплаві. Мікроструктурні дослідження виявили перехідний шар, що містить потрійний оксид $Gd_2Zr_2O_7$, який забезпечує змочування в системі.

Досліджувався змочування розплавом Gd-Ti керамік з Y_2O_3 і ZrO_2 стабілізованого Y_2O_3 [240]. Розплави змочують кераміку, Y_2O_3 інтенсивно розчиняється в розплаві, для ZrO_2 розчинення незначне, навіть зменшується зі зниженням вмісту Y_2O_3. Це пояснюється формуванням на міжфазній поверхні перехідного шару GdZrO, який перешкоджає дифузії Zr в розплав.

Вивчене змочування Y_2O_3 і ZrO_2 Gd, Ti і сплавами Gd-Ti [241]. ZrO_2 змочується усіма розплвами значно гірше, ніж Y_2O_3, для Gd і його сплавів це пояснюється формуванням на міжфазній поверхні фази $Gd_2Zr_2O_7$, як і в [240]. Додавання Ti і Zr погіршує змочування. Для сплаву системи Gd-Ti-Zr значна частина Gd зосереджується поблизу поверхні ZrO_2 внаслідок розшарування розплаву. В цій роботі не спостерігалося змочування ZrO_2 чистим Ti.

Оскільки ZrO_2-кераміка є конструкційним матеріалом, відповідно становлять інтерес технології отримання її нероз’ємних з’єднань, зокрема,

методом паяння. Тому досліджуються можливості поліпшення змочування ZrO_2 металевими розплавами і отримання паяних з'єднань [242-265].

Розроблені склади припоїв, що змочують ZrO_2-кераміку з крайовим кутом 0° [242]. Вони містять (мас. %): 5-95 кремнію і 95-5 титану або 40-95 кремнію і 60-5 металу групи вісмуту і (або) ітрію. З'єднання слід проводити в атмосфері аргону, гелію або іншого інертного газу при зниженому тиску.

Досліджувалося паяння ZrO_2-кераміки, на яку попередньо напилювали титан, і чавуну з кулястим графітом припоєм Ag + 30Cu + 10Sn (мас. %) з температурою плавлення близько 718 °С [243]. Вивчалося безпосереднє паяння ZrO_2-кераміки до чавуну і паянн з прошарком титану. У з'єднанні утворилися шари наступних фаз: ZrO_2/TiO/титан/Cu-Sn-Ti/суміш фаз срібла і олова. Зазначено потемніння кераміки. Найбільша міцність досягнута для товщини покриття 0,3 мкм і температури 750 °С. При підвищенні температури міцність знижувалась. Зразки є стійкими до термоциклювання.

Також вивчалося паяння ZrO_2-кераміки, попередньо вкритої Ti, до ZrO_2, Ti і чавуну [244]. Титанові плівки 0,6 мкм наносилися на кераміку, чавун покривали шаром Cu 50 мкм, щоб уникнути взаємодії Ti і графіту. Паяння здійснювалося припоєм BVAg-18 (70 Ag + 30 Cu + 10Sn мас.%) в вакуумі при 735 °С. Відбувалося потемніння ZrO_2 поблизу контакту з припоєм. Шар Ti на поверхні ZrO_2 зберігся після паяння, формування оксидних шарів між ZrO_2 і Ti не зазначено. Між напиленим Ti і припоєм сформувався шар складу 22Ag + 30Cu + 25Sn + 19Ti + 4Zr (мас.%). З підвищенням температури від 25 до 575 ° С міцність на зсув з'єднань ZrO_2/Ti зменшується від 140 ± 18 МПа до 28 ± 6 МПа, міцність на вигин для ZrO_2/ZrO_2 – від 421 ± 95 до 101 ± 32 МПа, для ZrO_2/чавун – від 274 ± 110 до 51 ± 28 МПа. При низьких температурах з'єднання руйнувалися переважно по кераміці, при високих — по межі кераміка-метал.

ZrO_2-кераміку паяли припоєм Ag-23,5Cu-14,5Sn-1,25Ti у вакуумі при 790-800 °С [245]. Товщина зони паяння близько 50 мкм. Міцність на вигин склала 200-500 МПа. Впритул до поверхні виявлений шар, збагачений титаном, імовірно оксид титану, далі інтерметаліди, імовірно Cu_3Ti_3O.

Між заготовками з Al_2O_3- і ZrO_2-кераміки укладали фольгу припою Cu-44Ag-4Sn-4Ti товщиною 0,1 мм, паяння проводили в вакуумі при 800-900 °С протягом 5-20 хв [246]. Міцність з'єднань ZrO_2-кераміки при трьохточковому вигині 248-428 МПа. Наведена мікроструктура припійного шару, на поверхні ZrO_2 розташований шар TiO, над ним – фаза Ti-Cu-Sn-O. Утворення TiO пояснено окисненням титану киснем з ZrO_2.

Вивчали змочування ZrO_2 і Al_2O_3 сплавом Ag-In-Ti [247]. У випадку ZrO_2 добавка 0,5 ат. % Ti знижує крайовий кут змочування до 15°. Виявлено формування TiO і Ti_2O на міжфазній поверхні, які поліпшували змочування.

Досліджували змочування ZrO_2-кераміки розплавами чистих металів (Cu, Sn, Pb і Ni); Cu з добавками Ti, V, Cr, Hf, Zr; Sn з добавками Ti, Zr, Cr, V; сплавами Cu-Sn-Ti і Cu-Sn-Pb-Ti з різним вмістом Ti [248]. Cu, Sn, Pb та Ni не змочують кераміку. Для сплавів Cu-активний метал найсильніше покращує змочування V, його межа розчинності в Cu становить 0,85 ат. %, крайовий кут при цьому ~90° (для інших добавок – не нижче 120°). При більш високих концентраціях сильніше всіх знижує крайовий кут Ti. Для сплавів Sn-активний метал кращою адгезійно-активною добавкою також є Ti. Cu-Sn-Pb-Ti змочує ZrO_2 краще, ніж Cu-Sn-Ti і Cu-Ti, тому він був обраний в якості припою. Виготовлені спаї кераміка/кераміка (міцність на вигин 150-200 МПа), кераміка/чавун СЧ-4 (100-150 МПа), кераміка/сталь 45 (100-120 МПа) і сталь 45/сталь 45 (350 МПа). З'єднання кераміка/чавун витримують по 500 термоциклів за схемою 600-200-600 °С. За даними рентгеноструктурного аналізу на межі ZrO_2/Cu-Sn-Pb-Ti утворюється TiO, який покращує адгезію.

Методом паяння з'єднували ZrO_2-кераміку зі сплавом TZM (Mo-0,5Ti-0,1Zr) [249]. Використовували припої на основі Au і Ag з попереднім нанесенням 1 мкм плівки Ti, а також припої, які містять 1,5 і 4,5% Ti, які наносили шаром 50 мкм. Паяння проводили в вакуумі і в струмі аргону. Кращі спаї отримані при використанні золотого припою й Ag-26,7Cu-4,5Ti.

Досліджувалося паяння ZrO_2 до ZrO_2 припоєм Ag-38Cu-5Ti в вакуумі при 1073-1323 К протягом 30 хв і при 1123 °С з варіюванням витримки від 0 до 60

хв [250]. На міжфазній межі формуються реакційні шари. Зазначено потемніння ZrO_2 поблизу контакту з припоєм. У реакційних шарах виявлено фази TiO і Ag_3Ti, при віддаленні від ZrO_2 зміст TiO знижується, а Ag_3Ti зростає. Максимальна міцність ~ 150 МПа отримана при 1123 К і витримці 30 хв.

Паяння Al_2O_3-кераміки зміцненої 32 об. % ZrO_2 припоєм срібло-титан з 4 мас. % Ti було досліджене [251]. Процес на межі протікає в три стадії: адсорбція титану з утворенням α-Ti (O) з подальшим його окисненням до Ti_2O; окиснення Ti_2O до β-TiO киснем з ZrO_2 і утворення нестехіометричного діоксиду цирконію; розкладання продуктів реакції при охолодженні з утворенням Ti_3O_2, Ti_2O і α-TiO, що підтверджено мікроструктурними дослідженнями, а також потемнінням кераміки біля контакту з припоєм.

Вивчали змочування монокристалів і кераміки з ZrO_2 Al і сплавом Cu-Ga-Ti [252]. Рівноважний крайовий кут при змочуванні ZrO_2 Al не залежить від температури. Монокристал ZrO_2 змочується Al при 1000 °С краще ніж кераміка, при 1200 °С однаково ($\theta \approx 40°$). На керамічних і монокристалічних підкладках, відпалених в вакуумі при 1300 °С для створення високої нестехіометрії спостерігалося повне розтікання алюмінію. Змочуваність відпаленого ZrO_2 сплавами Cu-Ga-Ti (10 мас. % Ti) поліпшується — при 1000 °С $\theta \approx 55°$ для невідпаленого і 30° для відпаленого монокристалу. На межі ZrO_2/Cu-Ga-Ti виявлено оксид титану, який забезпечує змочування.

В роботі [253] розглядалося змочування ZrO_2 Ni і сплавом Ni-Ti, а також ZrO_2, вкритого 0,2 мкм шаром TiO_2 осадженням і окисненням титану. Розплави не змочують підкладки. Для сплаву Ni-Ti незмочування пояснюється окисненням Ti. Присутність вуглецю в атмосфері істотно покращує змочування, оскільки вуглець розчиняється в розплаві і відновлює ZrO_2, це призводить до взаємодії Ni з Zr і поліпшенню змочування. Мікроструктурні дослідження виявили розчинення кераміки без формування проміжних фаз, зроблено висновок, що поліпшення змочування відбувається внаслідок власне хімічної взаємодії, а не утворення продуктів реакції на міжфазній межі.

Перевіряли вплив добавок Ni і Cr до Cu на змочування ZrO_2 [254]. Ni майже не покращує змочування, а додавання Cr або сплавів Ni-Cr знижує крайової кут зі збільшенням концентрації Cr до 87° для сплаву, що містить 4 мас. % Ni і 1 масс. % Cr. Мікроструктурні дослідження показали, що Ni розподіляється в краплі рівномірно, а Cr адсорбується на міжфазній поверхні.

Змочування, взаємодію і паяння для ZrO_2 і припоїв Ag-Cu-Ti і Sn-Ag-Ti вивчено в роботі [255]. Припої добре змочують ZrO_2 при 900 °C. Встановлено, що Ag-Cu-Ti інтенсивно взаємодіє з ZrO_2 в інтервалі 870-895 °C, Sn-Ag-Ti — 860-910 °C. Мікроструктурні дослідження паяних з'єднань ZrO_2/Ag-Cu-Ti/ZrO_2 виявили шар TiO безпосередньо на міжфазній поверхні, до якого прилягав шар интерметаліду Ti_2Cu. Для Sn-Ag-Ti при 700 °C Ti інтенсивніше взаємодіє з Sn, ніж з ZrO_2, відбувається сегрегація срібла, а при 900 °C титан адсорбується на ZrO_2 значно інтенсивніше, утворюючи шар TiO, як і в разі Ag-Cu-Ti. Для припою Ag-Cu-Ti міцність з'єднань склала 227 МПа, для Sn-Ag-Ti — 137 МПа.

Для паяння ZrO_2-кераміки до сплаву Inconel 738 (63,82Ni + 0,17C + 17Cr + 8,5Co + 1,75Mo + 2,6W + 1,75Ta + 0,9Nb + 3,4Al + 0,1Zr + 0,01B, мас. %) був випробуваний стандартний припій Ti Cusil ABA (63Ag + 35,25Cu + 1,75Ti, мас. %) [256]. Паяння проводили в аргоні з алюмінієвим гетером. Використовували два температурні режими: 1) нагрівання до 790 °C, витримка 20 хв, нагрівання до максимальної температури, витримка 1 хв; 2) нагрівання до максимальної температури, витримка 10 і 30 хв. Для першого режиму були випробувані максимальні температури 820, 833, 850, 900 і 950 °C, для другого - 850 і 870 °C з часом витримки 30 хв і 870, 900, 920 і 940 °C з часом витримки 10 хв. Міцне з'єднання вдалося отримати при паянні по другому режиму при максимальній температурі 870-900 °C. Для міцних з'єднань на межі кераміка/припій виявлений шар TiO_x, ймовірно TiO або TiO_2, товщина шару змінюється від 0,6 мкм при температурі паяння 870 °C до 1,2 мкм для 900 °C. Титан окиснюється залишковим киснем з аргону. Другий від кераміки шар містить титан, срібло, нікель і сліди хрому. Розчинення ZrO_2 в розплаві не виявлено.

Вивчали змочування і паяння кераміки ZrO_2, Al_2O_3 + 20 мас. % ZrO_2 і сплаву Inconel розплавом евтектики Cu-Ag з добавкою 5 ат. % Ti [257]. Краплі розтікаються до 21° на ZrO_2 і до 22° на Al_2O_3-ZrO_2, кінетика розтікання відповідає логарифмічному закону. На міжфазній поверхні формуються шар TiO_x зі стехіометрією близькою до Ti-46O, тонкий шар Ti-30Cu-30O і товстіший шар Ti-27Cu-19O, що близько до сполуки Ti_4Cu_2O, тобто з віддаленням від ZrO_2 зменшується кількість кисню в продуктах реакції. Для Al_2O_3-ZrO_2 реакційні шари були менш рівномірні, зерна ZrO_2 змочувалися краще і захоплювалися розплавом. При паянні ZrO_2 до Al_2O_3-ZrO_2 на стороні ZrO_2 утворився шар TiO_x і шар Ti-30Cu-20O-7Al, в оксидах титану були присутні близько 2 ат. % Zr. На стороні Al_2O_3-ZrO_2 формувався шар TiO_x, розділений на дві частини: Ti-60O і Ti-42O, зерна ZrO_2 часто видалялися з композиту і розплав проникав вглибину кераміки, змочуючи переважно ZrO_2. При паянні до сплаву Inconel мікроструктури міжфазних зон аналогічні спостережуваним після експериментів по змочуванню.

Для поліпшення змочування ZrO_2-кераміки припоями Ag-28Cu і Au-18Ni на її поверхню наносили Ti механічним тертям [258]. Для дослідження герметичності з'єднання паяли дві деталі з ZrO_2-кераміки: циліндр і трубку, металізації піддавався тільки циліндр. Ag-28Cu повністю розтікається по металізованій кераміці, для Au-18Ni крайовий кут становив 35-40° при 980 °C, а при 1050 °C адгезія була відсутня. З'єднання ZrO_2-кераміки/ZrO_2-кераміка мають високу герметичність. Зазначено потемніння кераміки. Для припою Ag-28Cu виявлено прошарок між припоєм і ZrO_2, що містить знижену кількість міді. На міжфазних поверхнях утворилися оксиди титану. Для Au-18Ni виявлена адсорбція титану на кераміці, формування інтерметалічних фаз поблизу ZrO_2, дифузія цирконію в припій.

Також ZrO_2-кераміку, поверхня якої металізована механічним тертям об Ti стрижень, паяли до нержавіючої сталі евтектичним сплавом Cu-Ag [259]. На поверхні ZrO_2/припій формувався шар TiO, спостерігалися дифузія Ti крізь

припій до сталі і взаємодія з її компонентами. Найвищі значення міцності на вигин отримані при 860 °С: 47 МПа для ZrO_2-Y_2O_3 і 33 МПа для ZrO_2 MgO.

В роботі [260] для паяння ZrO_2 до ZrO_2 застосовували припої BNi 2 (Ni + 7Cr + 4,5Si + 3Fe + 3,1B, мас.%) І BNi 4 (Ni + 3,5Si + 2B, мас.%) з додаванням до 7 мас. % TiH_2, температури паяння 1050 і 1070 °С відповідно. Змочування досягнуто при 5 % TiH_2, θ = 80° для BNi 2 і θ = 71° для BNi 4. Для паяння використовувалися чисті припої і з добавками 5 % TiH_2, з'єднання отримані тільки для BNi 4 з TiH_2, міцність склала близько 19 МПа. Для припоїв без TiH_2 мікроструктурні дослідження виявили присутність на поверхні ZrO_2 субшару SiO_2, на мікрофотографіях помітні дуже тонкі зазори між ZrO_2 і SiO_2. BNi 2 з TiH_2 також був повністю відділений від ZrO_2 внаслідок викликаного термонапруженнями розтріскування. У випадку BNi 4 з TiH_2 на міжфазній поверхні сформувався щільний однорідний шар оксидів титану, який забезпечив зчеплення.

Було порівняно паяння індукційним і пічним способом кераміки з металом за допомогою припою Ag-26,5Cu-3Ti [261]. Для з'єднань ZrO_2 з коваром мікроструктури міжфазних зон схожі, однак на контакті припій-ковар в разі пічного паяння спостерігається формування «меандрових груп» — продуктів реакції припою з коваром, які можуть знижувати якість з'єднань. Потемніння кераміки для індукційного паяння значно менше, ніж для пічного через в цілому меншу тривалості процесу. Міцності з'єднань близькі — 366 МПа для пічного паяння і 371 МПа для індукційного при витримці 7 хв.

ZrO_2-кераміку паяли до Nb припоєм Ag-Cu-Ti у вигляді суміші порошків без і з добавками частинок Mo [262]. Спостерігалося формування фаз TiO і Ti_3Cu_3O на міжфазній границі, при збільшенні температури і часу витримки товщина шару Ti_3Cu_3O збільшується, а TiO зменшується. Розрахована активність Ti для вмісту Mo від 1 до 40 мас. % спочатку збільшується, потім зменшується. При 40 мас. % Mo на поверхні кераміки формувалися шари TiO і Ti_3Cu_3O, зі зменшенням вмісту Mo шар TiO тоншає і при 5 мас. % Mo зникав.

Mo значно підвищує міцність паяних з'єднань, найвища міцність у 370 МПа, відповідає 5 мас. % Mo.

Для паяння ZrO_2-кераміки до сплаву 29NK (Fe + 29Ni + 17Co, мас. %) застосували аморфний припій CTEMET 1202 (Ti-22Cu-12Si-12Ni-0,8V-1,5Be) [263]. Припій добре змочує кераміку, з температурою крайової кут знижується. паяння здійснювали у вакуумі при 900, 950 і 1000 °C, 20 хв. При 1000 °C на контактній межі утворився шар TiO_2 ~ 3 мкм завтовшки, а над ним — 2 мкм шар BeO, для 950 °C товщина цих шарів становить по 1 мкм, при 900 °C BeO не утворюється, а шар TiO_2 має менше 1 мкм. Найміцніші з'єднання отримані при 950 ° C, міцність на зсув склала 84,5 ± 31,3 МПа.

Досліджувалися змочування, металізація та паяння до міді ZrO_2-кераміки сплавом Sn + 0,3Ag + 0,7Cu (мас. %) з добавками титану від 1 до 5 % [264]. Ti сприяє змочуванню, хоча при 4 % Ti воно краще, ніж при 5 %: підвищення температури значно сприяє розтіканню краплі, при 4 % Ti крайовий кут знижується у всьому інтервалі 650-1050 °C до 8°, для 5 % Ti від 650 °C до 780 °C крайової кут знижується до 90°, не змінюється до 880 °C, після чого знижується до 18°. Також на краплі з 5 % Ti помітна опуклість. Ці ефекти пояснюються присутністю нерозчинених інтерметалідів системи Sn-Ti. У краплі з 4 % Ti присутні фази Ag, Ti_3Sn і Ti_6Sn_5, на поверхні ZrO_2/метал оксиди титану та Ti_3Sn. ZrO_2-кераміка була металізована пастою на основі дослідженої системи при 900 °C, найбільш рівномірне покриття також було отримано при 4 % Ti. Металізовану кераміку припаяли до міді при 250 °C. Найбільша міцність отримана при 4 % Ti і склала 19,1 МПа, при 5 % Ti — близько 17 МПа.

Змочування і контактна взаємодія в системі Sn-Ti/ZrO_2 досліджувався в роботі [265]. Змочування поліпшується з підвищенням вмісту Ti або температури: для 1000 °C при збільшенні концентрації титану з 0 до 2 ат. % Крайової кут знижується від 144 до 42° тому що на міжфазній поверхні утворюється однорідний шар Ti_2O_3, подальше збільшення концентрації Ti до 4 ат. % забезпечує крайової кут 22° завдяки заміні Ti_2O_3 на сполуку з більшим вмістом металів $Ti_{11,31}Sn_3O_{10}$. Для складу Sn-4Ti підвищення температури також

призводить до зменшення крайового кута від 47 до 22° завдяки заміні Ti_2O_3 на $Ti_{11,31}Sn_3O_{10}$, що покращує змочування. При концентрації Ti 0,5% відбувалося відділення частинок ZrO_2 від підкладки внаслідок проникнення Ti по межах зерен. Взаємодію розплаву з підкладкою супроводжувало потемніння ZrO_2. Розтікання на початкових стадіях лімітувалося реакцією на межі, далі дифузія кисню крізь реакційні шари змінювала швидкість розтікання.

Конструкції високотемпературних електрохімічних пристроїв містять з'єднання ZrO_2 зі сталлю. Методи їх отримання розглянуті в роботах [266-276]

Твердофазна взаємодія ZrO_2-кераміки і вуглецевої сталі при 1273 К у вакуумі, витримка 3600 с під навантаженням ~ 100 кПа вивчена у роботі [266]. З'єднання було дуже неміцним. Спостерігалося потемніння кераміки, дифузія іонів Fe^{3+} вглиб ZrO_2. Окиснення Fe відбувається за рахунок часткового відновлення ZrO_2 з утворенням Zr^{3+}.

Досліджене дифузійне зварювання ZrO_2-кераміки і аустенітної нержавіючої сталі AISI 316 (16,65Cr + 10,46Ni + 2,03Mo + 1,45Mn + 0,808Si, мас. %) [267]. З'єднували кераміку з масивною сталевою деталлю і кераміку з керамікою через сталевий прошарок, температура 1000-1400 °С, навантаження 2 або 15 МПа, 90 і 360 хв. Міцність з'єднань кераміка/сталь дуже низька через термічні напруги і фазові перетворення ZrO_2, якість з'єднань кераміка/кераміка значно вище, хоча напруги ростуть з товщиною сталевого прошарку. Спостерігалася дифузія заліза в кераміку, в зоні контакту з металом ZrO_2 потемнів, що пояснено поєднанням тетрагонально-моноклінних фазових перетворень ZrO_2 і дифузією заліза в кераміку. Мала місце деформація сталевої деталі, а в з'єднаннях ZrO_2/ZrO_2 і керамічної, іноді з розтріскуванням.

Був вивчений метал-керамічний композит з частинок Al_2O_3 і ZrO_2 в сталевий матриці отриманий методом інфільтрації [268]. Для цього відпресовані заготовки з суміші порошків кераміки і титану (10 або 20 мас.%) просочувалися розплавами сталі в вакуумі або аргоні. Відбувалася дестехіометризація оксиду, утворення TiO і TiO_2. Взаємодія з оксидами титану викликала видалення стабілізуючих добавок CaO і MgO з керамічних частинок,

що приводило до мартенситного перетворення ZrO_2 з появою моноклінної фази при охолодженні. Через різницю КТР сталі і кераміки в об'ємі композиту виникали залишкові напруги, які стримували мартенситні перетворення.

Паяння ZrO_2-кераміки до жаростійкої стали здійснювали припоєм Ticusil (Ag + 26,7Cu + 4,5Ti мас.%) з наповнювачем Al_2TiO_5, який ввели для зниження термонапружень в з'єднанні, оскільки КТР Al_2TiO_5 дуже низький — близько 1 $°C^{-1}$ [269]. Для оптимізації КТР в припій додавався Ti у вигляді TiH_2. Міцність з'єднань без наповнювача склала ~76 МПа, з наповнювачем ~48 МПа, після тривалого відпалу на повітрі при 700 °C міцність знижувалася до ~6 МПа. Для припою без наповнювача спостерігалася адсорбція Ti на кераміці і металі. Кераміка розтріскувалася внаслідок термонапружень. При додаванні Al_2TiO_5 розтріскування не з'являлося. Ti адсорбувався на поверхнях кераміки, сталі і на частинках наповнювача, тому до припою вводили додатковий TiH_2. Потемніння ZrO_2-кераміки поблизу контакту з припоєм зменшується зі збільшенням вмісту наповнювача. Термоциклювання довело високу якість з'єднань.

Досліджували паяння ZrO_2-кераміки до вкритої Ni нержавіючої сталі припоєм Ag-28Cu з нанесенням на ZrO_2 порошку гідриду титану [270]. Міжфазна область оксид-припій має двошарову структуру: впритул до ZrO_2 розташований шар, що містить Ti, O і Zr в значних кількостях, на ньому шар, що містить Ti, O, Cu і близько 1 ат. % Zr. Виявлено присутність в затверділому припої фаз $CuTi_3$, Ti_3Cu_3O, Cu_4Ti_3, $NiTi_2$, Ni_3Ti і титану. При цьому в реакційному шарі присутні фази цирконію, Ti_3Cu_3O, $CuTi_3$, Cu_4Ti_3 і срібла, в субшарі — Ti_3Cu_3O, $CuTi_3$, Cu_4Ti_3 і срібла. Максимальна міцність з'єднань на зсув досягнута для 30 хв при 850 °C і склала 90 МПа.

Здійснювали паяннння ZrO_2-кераміки до нержавіючої сталі мідь-срібною евтектикою з гидридом титану [271]. Формувалася багатошарова структура по товщині припою, на міжфазній поверхні спостерігали присутність Ti^{4+}, Ti^{2+} і Zr^{2+}, фаз Ti_3Cu_3O, $CuTi_3$ і Zr^0, тобто ZrO_2 відновлюється повністю, що можна пояснити взаємодією ZrO_2 з виділеним з TiH_2 воднем, як і в [270].

Вивчали паяння ZrO_2-кераміки до нержавіючої сталі припоєм Ag + 26,7Cu + 4,5Ti (мас.%) [272]. Залізо зі сталі розчинялося в припої і формувало Fe_2Ti поблизу контакту сталі з розплавом. На поверхні ZrO_2 утворилися реакційні шари Ti_2O_3 і Fe_2Ti_4O, тобто залізо дифундує крізь припій і реагує з Ti_2O_3, утвореним при реакції титану з ZrO_2. Міцність з'єднань на розтягнення склала 16,7 ± 4,8 МПа, на зсув 40,2 ± 8,2 МПа. З'єднання мали високу герметичність.

Також паяли ZrO_2-кераміку до нержавіючої сталі за допомогою припою системи Ni-Ti, між керамікою і сталлю розташовували 12 мкм фольгу Ni і 150 мкм пластину Ti за схемою Ni/Ti/Ni і нагрівали до температури вище евтектичної [273]. Обидва паяльних зазори були заповнені при 1010 °C протягом 60 хв. На міжфазній границі ZrO_2/припій утворилася двофазна структура: матриця α-Ti в дендритними включеннями фази складу 87,5Ti + 10Ni + 2,5Zr (мас. %), тобто відбувалося розчинення цирконію в припої. Вміст цирконію в дендритах знижувався при віддаленні від ZrO_2.

Для паяння ZrO_2-кераміки (YSZ) до нержавіючої сталі були випробувані припої на основі золота gold-ABA (96,4 Au + 3 Ni + 0,6 Ti, мас. %) і gold-ABA-V (97,5 Au + 0,8 Ni + 1,75 V, мас. %) [274]. Паяння проводили при 700 °C, отримані якісні з'єднання. Для припою gold-ABA спостерігалися ознаки розчинення в припої не лише сталі, але й кераміки — в шарі припою виявлені Zr та Y. Спостерігалася адсорбція окисненого Ti на поверхні кераміки. У разі припою gold-ABA-V V дифундував вглиб ZrO_2, адсорбційний шар на межі кераміки з припоєм не формувався, також Y з кераміки розчинявся в припої. Для припою з V по межах зерен на поверхні ZrO_2 утворювалися дисперсні мікропорожнини. Для обох припоїв відбувалося потемніння кераміки, після цього в кераміці утворюється надлишок Zr і Y, які розчиняються в припої. Рекомендується обмежити час паяння, щоб припій не окрихчувався інтерметалідами Au-Zr і Au-Y.

При паянні ZrO_2-кераміки до корозійностійкої сталі випробували припої Cu-ABA (92,8Cu, + 3Si + 2Al + 2,25Ti, мас. %), Ticusil (68,8Ag + 26,7Cu + 4,5Ti, мас. %) і Ticuni (70Ti + 15Cu + 15Ni, мас.%), інтервали плавлення 1231-1300,

1053-1173 і 1183-1233 К відповідно [275]. Спостерігалося розчинення цирконію та ітрію з кераміки в припоях, дифузія срібла углиб кераміки з розплаву Ticusil, формування багатого титаном прошарку між ZrO_2 і металом.

Також для паяння ZrO_2-кераміки до корозійностійкої сталі використані стандартні припої, які містять Pd, складів (мас.%): 65Pd + 35Co, температура плавлення 1492 К; 60Pd + 40Ni, 1511 К; 59Ag + 31Cu + 10Pd, інтервал плавлення 1097-1135 К; 65Ag + 20Cu + 15Pd, 1123-1173 К [276]. Паяння здійснювали в вакуумі при температурах на 20 К вище ліквідусу припою. Отримано з'єднання без дефектів на міжфазній поверхні. Для припоїв Pd-Co і Pd-Ni виявлена дифузія Pd вглиб ZrO_2 і розчинення Zr і Y з кераміки в припої. Для припоїв Ag-Cu-Pd зазначено розчинення в припої Y і Zr, для 59Ag + 31Cu + 10Pd дифузії елементів припою в кераміку не спостерігалося, однак для 65Ag + 20Cu + 15Pd в шарі ZrO_2 виявлено присутність не тільки компонентів припою, а й Co, розчиненого зі сталі. Також досліджувалися окиснюваність припоїв і мікротвердість міжфазних областей, результати визнані прийнятними.

ZrO_2 використовується як матеріал імплантів, де працює в з'єднання з Ti або сплавами з високим вмістом Ti. Ці з'єднання розглянуті в роботах [277-290].

Вивчали паяння ZrO_2-кераміки до Ti-6Al-4V припоєм Cu-40Ag-5Ti, 5 хв при 870 °С [277]. В результаті взаємодії на поверхні оксиду утворився Ti_4Cu_4O, що містить близько 2 ат. % Al з Ti-6Al-4V. Поблизу металевої частини утворилася багатошарова структура, в якій шари розташовані в послідовності Ag-CuTi/$(Cu, Al)_4Ti$/Cu_4Ti_3/CuTi/$CuTi_2$/Ti, що відповідає фазовій діаграмі Cu-Ti. Спостерігалося потемніння кераміки внаслідок втрати кисню.

Для порівняльного аналізу з результатами вивчення хімічної взаємодії в системі Al_2O_3-кераміка / сплав Ti-6Al-4V (TA6V) проводили паяння з цим сплавом кераміки ZrO_2 в вакуумі при 870 °С припоєм Cu-40Ag-5Ti протягом 5 хв [278]. Встановлено склад шарів в перехідній області в міру віддалення від кераміки: $Cu_2(Ti, Al)O$; Ag; β-$TiCu_4$; Ti_3Cu_4; TiCu; Ti_2Cu. Міцність з'єднання при розтягуванні склала 150 ± 50 МПа. Руйнування відбувалося безпосередньо поблизу поверхні кераміка/метал. Високі значення міцності пояснили

близькими значеннями КТР кераміки і ТА6V і (або) частковим зменшенням термонапружень завдяки мартенситному перетворенню ZrO_2.

Розглянуті два способи з'єднання металу з керамікою — активне паяння в вакуумі припоєм Ag-Cu-Ti (1,7 або 4,5 ат.% Ti) і дифузійне зварювання на прикладі з'єднань ZrO_2/TA6V і Si_3N_4/TA6V [279]. В ході паяння ZrO_2 піддається корозії з боку припою. Показано, що за допомогою дифузійного зварювання алюмінієм або сплавом алюміній-кремній можна отримати з'єднання кераміки з металом без фізичного і хімічного пошкодження кераміки.

Досліджували паяння ZrO_2-кераміки до самої себе і до титану за допомогою припою Ag-35Cu-1,65Ti при 900 °С протягом 30 хв [280]. Спостерігалося потемніння кераміки. У випадку з'єднання кераміка-кераміка на міжфазній межі формувався TiO. При паянні до титану формувалася складніша багатошарова структура: на поверхні кераміки шар Ti_2O, над ним Ti_3Cu_3O або Ti_4Cu_2O, на межі припій/титан послідовність фаз з наростанням вмісту титану: Ag-Cu-Ti/Cu_4Ti/Cu_4Ti_3/CuTi/$CuTi_2$/Ti.

Була вивчена мікроструктура міжфазних областей для ZrO_2-кераміки, паяної до самої себе, титану і Ti-6Al-4V за допомогою стандартного припою Ag-35Cu-1,65Ti [281]. При з'єднанні кераміка/кераміка в реакційній зоні формується TiO незалежно від умов паяння. При паянні кераміки до Ti-6Al-4V міжфазна область має складну структуру: на поверхні ZrO_2 розташовується Ti_2O, далі Cu_2Ti_4O, далі інтерметаліди системи Cu-Ti. Структура залежить від часу витримки і визначається дифузією компонентів Ti-6Al-4V до кераміки.

Взаємозв'язок між мікроструктурою і властивостями міцності з'єднань ZrO_2-кераміки з титаном, паяних припоєм складу 63Ag + 35,25Cu + 1,75Ti (мас.%) при 830-870 °С і витримці 5-30 хв досліджувався в роботі [282]. На поверхні ZrO_2 формується шар оксидів Ti. Далі у напрямку до титанової деталі: шар, багатий Ag, шар Cu-Ti інтерметалідів зі збільшенням вмісту Ti. Така структура пояснюється малою діфузивністю Ag крізь Cu-Ti інтерметаліди. З підвищенням температури і часу витримки межа між інтерметалідами і фазою Ag стає чіткішою. Міцність для різних режимів паяння близька. Для низьких

температур і малої витримки характерно пластичне руйнування по шару, багатому Ag, при збільшенні витримки і температури — по шару інтерметалідів.

Для паяння ZrO_2-кераміки до Ti-6Al-4V застосували стандартний аморфний припій Ti47Zr28Cu14Ni11 (Ti-28Zr-14Cu-11Ni) [283]. Припій інтенсивно реагує як з Ti-6Al-4V, так і з керамікою. У з'єднанні після паяння при 850 °С протягом 30 хв утворюються такі шари: ZrO_2, TiO + TiO_2 + Cu_2Ti_4O + Ni_2Ti_4O, евтектика α-Ti + (Ti, Zr)$_2$(Cu, Ni), (Ti, Zr)$_2$(Cu, Ni), голчата Відманштеттенова структура, Ti-6Al-4V. Процес паяння складається з 4 стадій: дифузія компонентів припою до міжфазних поверхонь і розчинення в припої Ti-6Al-4V, а також кисню з ZrO_2 з утворенням нестехіометричного оксиду; окиснення Ti, утворення інтерметалідів Ti_2Ni і Ti_2Cu; окиснення утворених інтерметалідів до Cu_2Ti_4O і Ni_2Ti_4O; формування (Ti, Zr)$_2$(Cu, Ni) і Відманштеттенової структури при охолодженні. Максимальна міцність з'єднання становила 108 МПа.

Паяння за допомогою припоїв Ag-28Cu і Au-18Ni сплаву Ti-6Al-4V з ZrO_2-керамікою, на поверхню якої попередньо нанесли тертям Ti, досліджували в роботі [284]. Для Ag-28Cu мали місце адсорбція титану на поверхні кераміки з окисненням до TiO киснем з ZrO_2, розшарування припою, дифузія міді в Ti-6Al-4V. У випадку Au-18Ni утворилися інтерметаліди, що призвело до окрихчування і розтріскування припою. Міцність з'єднань з припоєм Ag-28Cu становила 121,7 МПа, з Au-18Ni — 62,4 МПа.

Для паяння ZrO_2-кераміки до чистого Ti використовували в якості припоїв сплави VH780 (Ag-28Cu) і VH950 (Au-18Ni), змочування забезпечувалося за рахунок розчинення Ti в припійному розплаві [285]. Для Ag-28Cu міцність на вигин склала 32 МПа, для Au-18Ni міцних з'єднань отримати не вдалося. При мікроструктурних дослідженнях з'єднань з припоєм Cu-Ag спостерігалася адсорбція розчиненого в припої Ti на поверхні ZrO_2, формування на ньому шару інтерметалідів Cu-Ti, ознаки розшарування припою з утворенням фази Ag, а також дифузія Cu вглиб титанової частини з'єднання. Зазначене потемніння кераміки.

ZrO_2 паяли до Ti-6Al-4V аморфним сплавом NiCrSiB (Ni + 7,5Cr + 5Si + 2,75B, мас. %) [286]. З'єднання містить шари: ZrO_2/TiO/Ti_2Ni + Ti_5Si_3 + β-Ti /β-Ti/Відманштеттенова структура/Ti-6Al-4V. Підвищення температури призводить до збільшення товщини шару TiO і зменшення кількості Ti_2Ni, збільшується товщина шару β-Ti. Міцність з'єднань на зсув досягла 284,6 МПа для паяння при 1025 °С протягом 10 хв, руйнування відбувалося по шару Ti_2Ni.

Для паяння ZrO_2-кераміки до Ti використовували припій системи Ag68.8Cu26.7Ti4.5 [287]. Час витримки від 0,1 до 6 год. Для витримки 0,1 год в зоні контакту ZrO_2 з припоєм виявлені фази TiCu і TiO, Ti з припоєм — Ti_2Cu, TiCu, Ti_3Cu_4, $TiCu_4$, в об'ємі припою $TiCu_4$ і фаза Ag. При витримці 1 год біля поверхні ZrO_2 з'являлися фази Ti_3Cu_3O, Ti_2O і TiO, в шарі припою утворилася фаза Ag з мікровключеннями Cu_2O. При витримці 6 год з Ti_3Cu_4 і $TiCu_4$ утворюється TiCu, перехідні шари оксидів титану і Ti_3Cu_3O на ZrO_2 товщають.

ZrO_2-кераміку паяли з Ti-6Al-4V припоєм срібло-мідь (евтектика) при різних режимах [288]. На міжфазній поверхні ZrO_2/метал сформувалися шари TiO і Cu_3Ti_3O, біля Ti-6Al-4V — інтерметаліди мідь-титан. Найбільша міцність отримана для режиму 10 хв при 870 °С і склала 52,2 МПа.

Паяли ZrO_2-кераміку до сплаву Ti60 (Ti-5,8Al-4,0Sn-3,5Zr-0,4Mo-0,4Nb-1,0Ta-0,4Si-0,06C) евтектикою срібло-мідь в вакуумі. Фази в з'єднанні розташовувалися в послідовності: Ti60/дифузний шар α-Ti+Ti_2Cu/TiCu+$TiCu_2$/Ag+Cu/Ti_3Cu_3O/TiO/ZrO_2 [289]. З підвищенням температури товщина шарів α-Ti+Ti_2Cu, TiCu+$TiCu_2$, Ti_3Cu_3O і TiO, а також розмір гранул інтерметалідів Cu-Ti поступово зростали, а вміст фаз Ag і Cu зменшувався. Міцність на зсув 124,9 МПа отримана для з'єднань, паяних при 900 °С 10 хв, при 500 °С — 83,0 МПа і при 600 °С — 30,2 МПа. Руйнування відбувалося по межі кераміки з припоєм або в прилеглому до кераміки шарі припою.

ZrO_2-кераміку і Ti-6Al-4V паяли евтектикою Cu-Ag з добавками WB з метою поліпшити міцність з'єднання завдяки утворенню волокон TiB і частинок W при взаємодії WB з розчиненим з Ti-6Al-4V Ti [290]. Виявлено

адсорбцію Ti на ZrO_2 з утворенням шарів Cu_3Ti_3O і TiO, формування інтерметалідів Cu-Ti в товщині припою. Ti також агрегує на частинках WB з подальшою взаємодією. Завдяки утворенню TiB і W, великі блоки інтерметалідів Cu-Ti диспергують, покращуючи міцнісні характеристики з'єднання. З підвищенням температури реакція Ti з боридами W інтенсифікується, вміст волокон TiB і частинок W зростає, проте зростає і кількість інтерметалідів Cu-Ti, що погіршує міцність. Найвища міцність становить 83,2 МПа для вмісту WB 7,5 мас. %, 10 хв при 870 °C.

Описане отримання паяних з'єднань ZrO_2 із сплавами систем Al-Ti [291]. Змочування забезпечується за рахунок розчинення AlTi в припої Ag-Cu. Досліджене паяння ZrO_2 до сплаву AlTi (Ti-52Al-1,6V-1,2Cr-0,1Gd) інактивним припоєм Ag-28Cu. Температура паяння 880 °C, витримка 5, 10, 15, 20, 25 хв, вакуум. Спостерігалося розчинення Al та Ti в припої, сегрегація Cu і Ti на ZrO_2, в результаті по товщині з'єднання розташовуються шари наступних фаз: $TiAl/AlCu_2Ti/Ag+AlCu_2Ti/Cu_3Ti_3O/TiO/ZrO_2$. Збільшення витримки призводить до подальшого розчинення TiAl і росту шарів $AlCu_2Ti$ і Ti_3Cu_3O. Найбільша міцність досягнута для витримки 10 хв і склала 48,4 МПа.

Крім припоїв, що містять в якості активної добавки титан, досліджувалися і інші склади [292-297], зокрема, з цирконієм [292-295].

Між двома зразками з ZrO_2-кераміки поміщали фольгу сплаву Al-5,8Zr і нагрівали без тиску до 900-1200 °C протягом 1 год в аргоні [292]. При товщині 100-250 мкм міцність при чотирьохточковому вигині – 246-195 МПа, при товщині 25-50 мкм – 402-426 МПа. Міцність зразків з чистою алюмінієвою фольгою становила 145 МПа.

Вивчалося змочування кераміки сплавами Zr-Cu з високим вмістом Zr [293]. В міжфазній області сформувалися шари в послідовності: $ZrO_2/ZrO_{1,67}/Cu_5Zr_2/Cu_3Zr_2/ZrO_{1,63}/CuZr$. Прошарок нестехіометричного ZrO_2 був присутній в шарі припою. Ця структура з'являється при твердінні, частки $ZrO_{1,63}$ утворюються при окисненні Zr в розплаві киснем з підкладки, через це розплав збагачується міддю, що і призводить до утворення інтерметалідних

шарів на поверхні підкладки. Сплав Zr-47Cu використаний для паяння ZrO_2-кераміки до жаростійкої сталі, міцність з'єднань склала близько 350 МПа.

Вивчали змочування ZrO_2-кераміки сплавами Zr-17Ni, Zr-26,6Ni, Ni-13Zr, Zr-21Cu, Zr-37Cu, Zr-47Cu, Cu-47Zr, Cu-9Zr, Zr-15Co, Zr-26Co, Zr-42,5Co [294]. Зазначено потемніння кераміки. Для сплавів Ni-Zr змочування поліпшується зі зниженням концентрації Zr. Змочування ZrO_2 сплавами Zr-17Ni і Zr-26,6Ni не залежить від температури, а у випадку Ni-13Zr крайовий кут знижується після 1530 К, що означає зміну реакційного механізму. Для сплавів Zr-Cu немає чіткої залежності змочування від температури, для Zr-21Cu досягнутий крайовий кут 80°, для Zr-47Cu - 60°, для Zr-37Cu — менше 20°. Zr-26Co змочує ZrO_2 з крайовим кутом близько 50°, а в разі Zr-42,5Co з підвищенням температури змочування погіршується. Zr-17Ni використаний для паяння ZrO_2-кераміки, міцність на зсув склала 55 МПа. На міжфазній поверхні виявлений ZrO_2, що утворився при окисненні цирконію розплаву киснем з ZrO_2.

Змочування ZrO_2-кераміки сплавом Zr-30Cu-10Al-5Ni досліджено в роботі [295]. При 1133-1293 К спочатку крайовий кут істотно знижується, однак рівноважні крайові кути збільшуються з підвищенням температури. При 1293-1473 К крайовий кут різко знижується спочатку, проте не змінюється при тривалій витримці. На міжфазній поверхні утворився перехідний шар ZrO_{2-x}. Ці ефекти пояснені конкуренцією між адсорбцією Zr на оксиді, міжфазною реакцією і вивільненням O з ZrO_2. Міжфазна реакція також сприяє змочуванню.

Розроблена технологія з'єднання ZrO_2-кераміки з Ni і сплавом Fecralloy (76,6Fe + 22Cr + 4,8Al + 0,3Si + 0,3Y, мас. %) за допомогою системи Al-Ni [296]. Між керамікою і Ni фольгою щільно затискали Al фольгу і обпалювали в вакуумі при різних температурах. При 1000 °C реакція проходить дуже інтенсивно і утворюється неоднорідна подвійна фаза. При 640 °C утворюється шар алюмінідів нікелю; при 680 °C однорідний шар Ni_2Al_3, з'єднання витримують 5 термоциклів до 800 °C, руйнування відбувається по кераміці, після п'яти термоциклів до 900 °C в кераміці з'являються тріщини; при термоциклюванні до 1000 °C тріщини ростуть, а Ni_2Al_3 трансформується в

NiAl. Для підвищення стабільності ZrO_2-кераміка була з'єднана зі сплавом Fecralloy за допомогою шару пористого NiAl (утворився як реакція порошків Ni та Al при 1200 °C в аргоні). З'єднувальний шар складається з пористої сітки Ni_3Al, вторинної фази NiAl і пір. З'єднання з пористим шаром витримують термоціклювання до 900 °C, при 1000 °C 1 зразок з 10 розтріскується.

Для паяння ZrO_2-кераміки і фольги з феркаллоя (Fe + 22Cr + 4,8Al + 0,3Si + 0,3Y, мас.%) між ними наносили суміші Fe + 8Cr + 4Al, Fe + 15Cr + 5Al, Fe + 20Cr + 5Al і Fe + 30Cr + 5Al (мас.%) з добавками 0,06% Y_2O_3 для поліпшення стійкості до окиснення і відпалювали при 1000 °C протягом 5 год у вакуумі [297]. Припій добре змочує кераміку і феркаллой, утворюючи сплав Fe-Cr-Al. З'єднання, отримані за допомогою сплаву Fe + 30Cr + 5Al демонструють високу термостабільність і стійкість до окиснення при термоциклюванні на повітрі.

ZrO_2 використовується в термобар'єрних покриттях. Для покращення адгезії перед нанесенням ZrO_2 супераллої покриваються сплавом з високим вмістом Al, щоб на міжфазній поверхні оксид-метал сформувався шар Al_2O_3, забезпечуючи адгезію плівки ZrO_2 та перешкоджаючи дифузії кисню до супераллою. Як проміжний сполучний шар використовуються склади на основі систем MCrAlY (M відноситься до одного або більше елементів тріади заліза) [298-300] і Pt-Ni-Al [301]. Метод формування покриття PtNiAl – напилення Pt на підкладку з супераллою та відпалом її в атмосфері, збагаченій парами Al.

Крім NiAl в якості підкладок для напилення ZrO_2 вивчалися системи NiAl-0,04Zr, NiAl-0,05Hf, PtAl, PtAl-0,04Zr, NiAl-2,33Pt, NiAl-2,36Pt-0,05Hf і сплав René N5 (Ni+7Cr+8Co+2Mo+6,2Al+6Ta+5W+0,2Hf+3Re, мас.%) [302]. Добавки Zr і Hf істотно поліпшують адгезію Al_2O_3 до металу, зокрема, для Zr завдяки утворенню перехідного шару однорідної дрібнозернистої суміші ZrO_2 і Al_2O_3, Pt також підвищує якість покриття. В роботі [303] до проміжного шару NiAl додавали Hf, що забезпечувало формування HfO_2 на контактній межі з ZrO_2-покриттям і поліпшення адгезії. Розглянуті проміжні покриття Ni-30Pt-25Al і Ni-28Al-17Pt з добавками Hf [304]. Покриття з більш високим вмістом Pt демонструють кращу стійкість до термоциклювання. Розглянута добавка Cu до

проміжних покриттів, вплив незначний і негативний. Порівнювали сполучні покриття NiPtAl і NiCoCrAlY з різними добавками, кращі результати отримані для NiCoCrAlY, модифікованого Hf [305]. Досліджений сполучний шар NiCoCrAlY модифікований добавками Pt, які обмежили формування шпінелі (Ni, Co) $(Cr, Al)_2O_4$, сприяючи утворенню проміжного шару переважно з Al_2O_3 [306]. В якості сполучного шару між супераллоєм і ZrO_2 використаний композит $(Al_2O_3\text{-}Y_2O_3)$/(Pt або Pt-Au) [307]. Отримано покриття дуже високої якості, це пояснюють тим, що сполучний шар не тільки виявляє адгезію до супераллою і ZrO_2-покриттю, але і не пропускає кисень, перешкоджає взаємодифузії, обмежує поширення мікротріщин і сприяє релаксації термонапружень. В роботі [308] використано двошарове сполучне покриття: спочатку наносився (Ni, Pt) Al, потім NiCrAlYSi. Досягнуто найкраща адгезія окисного шару до металу завдяки дифузії алюмінію з (Ni, Pt) Al в NiCrAlYSi. На супераллої наносили спочатку CoNiCrAlY, потім платинові інтерметаліди, потім ZrO_2 [309]. Досягнута висока якість покриття за рахунок зниження товщини оксидного шару Al_2O_3. В якості термобар'єрного покриття випробувана система NiAlHf/Ru, зазначено поліпшення жаростійкості [310]. Властивості термобар'єрного покриття поліпшені завдяки алюмінюванню термобар'єрного шару CoNiCrAlY або нанесення на нього алюмінідів платини [311]. Розроблено самовідновлюване термобар'єрне покриття: ZrO_2, наносили на шар MCrAlY і додавали $MoSi_2\text{-}Al_2O_3$ для «заліковування» тріщин [312].

Хоча роль стехіометрії ZrO_2 в контактній взаємодії з розплавленими металами порушена в багатьох роботах, це питання досліджений мало. Крім [252] можна зазначити роботи [313, 314]. Досліджено кінетику потемніння ZrO_2-кераміки при паянні активним припоєм [313]. Для паяння готували збірку: ZrO_2, Ti фольга 10 мкм, Ag припій 100 мкм, Ti фольга 10 мкм, ZrO_2. Паяння виконували в вакуумі при 800-1000 °C протягом 144 кс. Розповсюдження темної зони відповідає параболічному закону. Термообробка на повітрі повертає білий колір кераміки. Запропоновано механізм фарбування, обумовлений переходом $Zr^{4+} \rightarrow Zr^{3+}$ і утворенням вакансій при переході кисню

з ZrO_2 до межі розділу. Розглядали взаємозв'язок між потемнінням ZrO_2-кераміки при паянні активним припоєм і міцністю з'єднань з нержавіючою сталлю [314]. Використовували припій WESGO Silver-ABA (Ag-5Cu-1Al-1,25Ti), варіювалися швидкість нагріву, температура і час витримки, розміри зразків, серія і товщина припою, атмосфера. Встановлено, що, чим значніше потемніння ZrO_2-кераміки, тим вище міцність.

Оскільки діоксид цирконію має властивості високотемпературної електропровідності, пропускання струму може впливати на хімічні процеси в системах з ZrO_2, в тому числі, на контактна взаємодія з металами. Цьому питанню присвячені роботи [315-325]. Також була досліджена взаємодія ZrO_2 зі струмопідводами в високотемпературнх електрохімічних пристроях [320-325].

Вивчалося пропускання струму крізь симетричну електрохімічну комірку $Ni/ZrO_2+9,5Y_2O_3/Ni$, отриману дифузійним зварюванням Ni і монокристалічного ZrO_2 [315]. Використовувалися різні активності кисню з різних боків зразка, при її високому значенні утворювався NiO, при низькому інтерметаліди Ni_5Zr. Між шаром інтерметаліду і Ni виділився шар Y_2O_3.

Були випробувані паливні елементи, що містять водневі електроди Ni-ZrO_2 [316]. Вивчена деградація електродів при 850 °C, густині струму 0,5 А/см^2, в газовому середовищі $0,5H_2$ + $0,5H_2O$. Мікроструктура електрода мало змінюється і може витримати більше 1300 год в умовах експерименту. Істотний вплив на властивості комірки справляє зміна мікроструктури на межі контакту Ni-ZrO_2 електрода с ZrO_2 електролітом: Ni мігрує в пори, заповнюючи їх і формуючи щільний шар, підвищуючий опір поляризації.

Досліджувалася деградація електролітичної комірки Ni-ZrO_2/ZrO_2/ $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$ з подачею кисню на катод і H_2-$50H_2O$ на анод, 850 °C, густина струму -1, -1,5 і -2 А/см^2 [317]. Опір поляризації електрода не залежить безпосередньо від густина струму, при великій густині деградація зменшується. Деградація провідника збільшується з густиною струму.

Вивчалась обробка аноду Ni-ZrO_2 паливної комірки короткочасним зворотним струмом [318, 319]. В результаті спостерігалася взаємодія частинок

Ni з ZrO_2 – в зоні їх контакту сформувався прошарок близько 200 нм завтовшки, що складається з нанорозмірних частинок Ni і пір в матриці ZrO_2. Під дією струму кисень з ZrO_2 видаляється, утворюється фаза Zr-Y, яка розпадається через низьку розчинність компонентів один в одному, утворюються інтерметаліди Y-Ni і Zr-Ni, далі відбувається повторне окиснення цих фаз з утворенням виявленого в міжфазній зоні наноструктурного шару [318]. В якості моделі паливної комірки використовували тонку плівку Ni на монокристалічному ZrO_2 [319]. Вплив зворотного струму також призводить до відновлення ZrO_2 і утворення фази Ni-Zr-Y, яка миттєво окиснюється в умовах розімкнутого ланцюга з утворенням суміші Ni з оксидними фазами Y і Zr.

Катодна поляризація на модельному електроді (запресований в підкладку з ZrO_2 Ni дріт) при 900 °C і потенціалі -2,4 В в середовищі H_2-3H_2O була досліджена в роботі [320]. Імпедансна спектроскопія показує початкове зниження опору і опору поляризації, однак після 140-160 год витримки спостерігається їх підвищення. Ni інтенсивно взаємодіяв з ZrO_2, в області контакту утворилися три зони: впритул до Ni тонкий шар, з наночастинками ZrO_2 і Ni_7Zr_2; в центральній частині — Ni, ZrO_2 і фаза, багата Y (ймовірно Y_2O_3); поблизу ZrO_2 область, яка містить наночастинки Ni, інтерметалід Ni-Zr і ZrO_2. Отже взаємодія з утворенням інтерметаліду відбувається як вглиб Ni, так і вглиб ZrO_2.

Роботи [321-332] присвячені безпосередньо питанням змочування або отримання з’єднань в системах ZrO_2-метал при впливі електричного струму.

Досліджувався вплив пропускання струму на змочування ZrO_2 Cu в атмосфері Ar при 1473 К [321]. Струм 0,1 А підводився до розташованої на поверхні ZrO_2-кераміки краплі. При видаленні кисню з міжфазної поверхні відбувається розчинення Zr в Cu внаслідок відновлення ZrO_2. Пропускання струму використувалось для з'єднання деталей з ZrO_2 при 1273 К.

Вивчали з'єднання Fe з ZrO_2 за допомогою подачі струму [322]. Експерименти проводилися в Ar. Досліджено вплив струму на міцність зчеплення покриття з ZrO_2 на Fe, температура експериментів 1273, 1573 і

1673 К. Для анодного підключення Fe характерно утворення FeO і його проникнення в кераміку, для катодного – відновлення ZrO_2 до Zr і утворення Fe_2Zr, обидва процеси покращують міцність.

Для дослідження сегрегації і формування реакційних шарів при паянні ZrO_2 припоєм Ag-36Cu-8Ti був застосований електрохімічний метод [323]. Дослідження проводилися при температурах 1010 К, напругах 1 і 5 В, частотах 10, 1000 і 100000 кГц. Процес формування з'єднання відбувається в дві фази: сегрегації титану на поверхні оксиду і формування реакційних шарів. Зі збільшенням напруги і зниженням частоти збільшується ступінь окиснення титану в реакційних шарах від TiO до TiO_2. На міжфазній поверхні утворюються два реакційних шари: оксиди титану та сполуки системи мідь-титан-кисень із співвідношенням титану до міді близько 1.

Вплив пропускання струму на змочування ZrO_2-кераміки алюмінієм при 973 К з варіюванням сили струму вивчали в роботі [324]. Струм 1 мА призводить до зниження крайового кута змочування від 148 до 87°, а при струмі 50 мА менш, ніж за хвилину досягає 42°. Зазначено утворення темної зони в ZrO_2 поблизу контакту з краплею. При 1273 К «чорний» ZrO_2 змочується значно краще, крапля розтікається до 64°. Під дією струму утворюється металевий Zr, який розчиняється в Al і покращує змочування.

Досліджувався вплив подачі постійного струму на змочування ZrO_2 міддю при 1373 К у вакуумі [325]. Сила струму складала 10, 50, 100, 200, 300 і 500 мА. Коли крапля підключена до катода, на міжфазній межі ZrO_2 відновлюється до Zr, який, розчиняючись в Cu, покращує її адгезію до підкладки. Мінімальний крайовий кут складає близько 60°. Формування нової фази ZrO_2 на потрійній точці перешкоджає подальшому розтіканню. Коли крапля підключена до анода, відбувається розчинення кисню в Cu, що поліпшує змочування. Найменший крайової кут становив ~ 40°.

Для з'єднання ZrO_2 застосовувалася метал-киснева технологія [326-332].

Мідну плату попередньо окисняли, накладали на ZrO_2-підкладку і обпалювали в вакуумі або інертному середовищі при 1070-1080 °С [326].

Утворюється евтектика Cu-Cu_2O, яка змочує кераміку, і забезпечує міцний контакт. ZrO_2-кераміка найбільш підходить для отримання з'єднань, оскільки має високий КТР, що знижує термонапруження в спаї.

Здійснювалося паяння ZrO_2-кераміки на повітрі розплавами Ag-CuO і Ag-V_2O_5 при 1000-1100 °С, вміст CuO або V_2O_5 — 1-10 мас. %, час витримки — 900-3600 с [327]. Максимальна міцність отримана для 5% оксидної добавки, 1050 °С і витримки 900 с. Для з'єднань ZrO_2-MgO та ZrO_2-Y_2O_3, паяних припоєм Ag-CuO, міцність на розрив склала 255 та 540 МПа відповідно. Припій Ag-V_2O_5 показав гірші результати: 180 МПа для ZrO_2-MgO і 160 МПа для ZrO_2-Y_2O_3,. Для Ag-CuO спостерігалося формування перехідних шарів на міжфазній межі, адсорбованого CuO, для Ag-V_2O_5 перехідних шарів не виявлено.

ZrO_2-кераміку паяли до сплаву Fecralloy (Fe + 22Cr + 7Al + 0,1La-Ce, мас. %) припоями Ag-Cu або Ag-Cu-Ti на повітрі при 1000 °С [328]. Вміст Cu в припої складав 1-8 ат. %, Ti у вигляді гідриду — 0,5 ат. %. Мікроструктурні дослідження показали менше осадження оксиду міді на поверхні ZrO_2 для з'єднань ZrO_2/Fecralloy в порівнянні з ZrO_2/ZrO_2. Це пояснюється формуванням на сплаві Fecralloy шару Al_2O_3, з яким взаємодіяв оксид міді з утворенням $CuAlO_2$. Максимальна міцність з'єднання становить 101 МПа і досягнута для максимального вмісту Cu в припої — 8 %.

Паяли ZrO_2-кераміку припоєм Ag-CuO на повітрі з 1-8 мол % оксиду міді, досліджували вплив TiO_2, для чого в припої вводили 0,5 мол % TiH_2 [329]. З ростом концентрації CuO змочування поліпшується від 75° при 1 % CuO до 30° при 8% CuO. TiO_2 також покращує змочування. CuO адсорбується на поверхні ZrO_2, формуючи перехідний шар, що забезпечує адгезію, з ростом вмісту CuO шар стає товщим і суцільнішим. Для складів з Ti спостерігалося формування на міжфазній поверхні цирконату титану, який краще змочується розплавом Ag-Cu-O. Міцність паяних з'єднань зростав з концентрацією Cu в припої, руйнування відбувалося по межі кераміка/припій або по шару CuO. Максимальна міцність на триточковий згин для Ag-8CuO – 111 МПа. Добавки Ti в припій не впливали на міцність, руйнування – по шару цирконату титану.

Для паяння ZrO_2 і нержавіючої сталі на повітрі використовували срібну фольгу з напиленою на неї міддю і без міді [330]. Модельні зразки з тонких пластин щільної ZrO_2-кераміки паяли між сталевими деталями. Енергія руйнування з'єднань з припоєм без Cu – понад 300 Дж/м^2, з Cu – 144±3 Дж/м^2. Припій з Cu руйнувався по реакційному шару між припоєм і сталлю. Для припою без Cu реакційний шар складався з Cr-Mn шпінелі, яка забезпечувала адгезію припою до сталі. Руйнування відбувалося внаслідок відшарування припою як від кераміки, так і від сталі. При цьому мала місце пластична деформація припою, яка частково компенсувала напруги в з'єднанні.

Досліджували паяння при 1000 °С протягом 5 хв ZrO_2-кераміки до жаростійкої сталі на повітрі за допомогою чистого Ag, сплавів Ag-4Cu, Ag-8Cu і Ag-0,5Al в якості припоїв [331]. Паяні зразки відпалювали і термоциклювали при 800 °С в окиснювальному і відновному середовищах. Для чистого Ag і Ag-4Cu міцність з'єднань на зсув – більше 253 Дж/м^2, для Ag-8Cu 129 ± 39 Дж/м^2, руйнування по межі Ag-сталь, для Ag-8Cu міцность нижча. Вивчали паяння ZrO_2 до аустентної жаростійкої сталі, міцність з'єднань дуже низька через велику різниці КТР. Для Ag з напиленим Al не отримали міцних з'єднань, для сплаву Ag-0,5Al міцність перевищила 253 Дж/м^2. Відпал на повітрі призводить до зростання реакційних шарів і зниження міцності. При відпалі в відновлювальній атмосфері (Ar + H_2) міцність знижується. Термоциклювання також знижує міцність до повного відшарування припою від поверхні сталі для чистого Ag і сплавів Ag-Cu, припій Ag-0,5Al не виявляє чутливості до нього.

Досліджували адгезію в системі розплав Ag-CuO – ZrO_2 методами теорії функціонала густини [332]. Виявлено, що, хоча утворення розчинених в сріблі кисневих кластерів може сприяти змочуванню, значно сильніше покращує адгезію утворення перехідних шарів CuO на межі метал/оксид. Оксид міді є найбільш ефективною добавкою до срібла серед інших простих оксидів металів. Розглянуто багатокатіонні з'єднання, здатні сформувати перехідний шар срібло/ZrO_2, перспективними визнані $CuAlO_2$, $CuGaO_2$, Cu_3TiO_4.

ZrO_2 також досить широко використовується в якості носія металевих частинок при виготовленні каталізаторів.

Каталізатори Cu/ZrO_2, розглянуті в [333-337]. Вивчався вплив кристалічної модифікації ZrO_2 [333, 334]. Кращі результати отримані для тетрагонального ZrO_2, оскільки він забезпечує найбільшу дисперсність міді [333]. При відпалі відбувався перехід тетрагонального ZrO_2 в моноклінний, краща каталітична активність отримана для 550 °С [334]. При вищих температурах якість каталізатора знижується.

Роль взаємодії металу з носієм для каталізаторів Cu/ZrO_2 вивчена в роботах [335, 336]. ZrO_2 працює, як напівпровідник р-типу, електронна взаємодію між ним і Cu покращує каталітичні властивості [335]. Найкращу каталітичну активність зразків, відпалених при 450 °С, пояснюють сильнішою взаємодією Cu і ZrO_2 [336].

Розглянутий метод виготовлення каталізаторів Cu/ZrO_2 шляхом спільного осадженням, його активність визначається взаємодією Cu-Zr [337].

Розглянуті особливості взаємодії оксид-метал для каталізаторів Ag/ZrO_2 Каталізатор спалювання сажі Ag/ZrO_2 продемонстрував високі активність і стабільність, в реакціях бере участь головним чином кисень з ZrO_2 [338].

Також вивчалися каталізатори Au/ZrO_2. Встановлено, що формування F-центрів в діоксиді цирконію каталізатора Au/ZrO_2 призводить до зміни заряду поверхні носія [339].

Зі збільшенням дисперсності ZrO_2 каталітичні властивості поліпшуються, що пояснюється довшими межми контакту металу і оксиду, припущення підтверджені розрахунками за допомогою теорії функціонала густини [340].

Розглянуті різні аспекти взаємодії оксид-метал для каталізаторів Pt/ZrO_2 [341-346]. Описано явище SMSI для цієї системи, що супроводжується інкапсуляцією частинок платини [341], спостерігалося занурення частинок платини в ZrO_2 [342].

Вивчався вплив модифікації носія: на тетраногальному ZrO_2 в Pt/WO_3-ZrO_2 платина втрачає металеві властивості, на монокліннному зберігає [343].

Розглядався вплив добавок [344, 345]: при додавані Ce і La, покращилася стабільність каталізатора за рахунок обмеження росту частинок, і збільшення щільності активних центрів [344]; добавки Re призводять до зниження дисперсності Pt [345].

В контексті каталізу вивчалися тонкі плівки платини на ZrO_2 [346]. Осциляція при окисненні CO була відвернена пропусканням струму, це пояснене підвищеною тенденцією платини в плівках до утворення PtO_x.

Були досліджені каталізатори Pd/ZrO_2 [347, 348]. Для цієї системи характерна сильна взаємодія металу з носієм, яка забезпечувала високу дисперсність частинок паладію [347], трансфер електронів між паладієм та міддю на його поверхні [348], формування структури металевого ядра з оксидною оболонкою.

Вивчені каталізатори на основі системи Ru/ZrO_2: введення невеликих кількостей ZrO_2 в каталізатр Ru/Al_2O_3 сприяло подрібненню частинок Ru [349]; існує хімічний зв'язок Ru з носієм в каталізаторі Ru/ZrO_2 [350].

Вивчалися каталізатори Ni/ZrO_2 [351-354]. На властивості каталізатора Ni/ZrO_2 істотно впливає міграція ZrO_2 на поверхню частинок Ni [351]. Взаємодія Ni з міжфазними активними центрами і пов'язана з кисневими вакансіями підвищена основність поліпшують каталітичні властивості [352]. Каталізатор Ni/ZrO_2 показав хороші результати, їх пояснюють утворенням високодисперсного нікелю за рахунок ефекту SMSI [353]. Введення ZrO_2 в Ni/SiO_2 істотно посилює взаємодію Ni з носієм і запобігає зростанню частинок NiO при кальцинації [354].

При дослідженні каталізатора Co/ZrO_2 виявлено утворення фази Zr-Co, зазначено роль кисневих вакансій в ZrO_2 при каталізі [355].

Описаний метод отримання нанокомпозиту $Pt\text{-}Ni/ZrO_2$: сплав Ni-Zr-Y-Pt окиснюється з утворенням сітки ZrO_2 в матриці Ni, потім Ni виплавляється, формується пориста структура ZrO_2 з наноутвореннями Pt-Ni сплавів на її поверхні [356].

Таким чином, щодо взаємодії ZrO_2 з металами накопичено досить великий обсяг даних, досліджено як макро-, так і мікромасштабні об’єкти, зазначено роль стехіометрії у контактних процесах, випробувано та розроблено ряд технологій з’єднання, зокрема паяння ZrO_2-кераміки.

Проте деякі аспекти залишилися невивченими, зокрема, роль стехіометрії у взаємодії ZrO_2 з металами (як активними, так і інертними) потребує докладного систематичного дослідження, також щодо взаємозв’язку електричних та адгезійних явищ в системах, що містять ZrO_2 та метал існує обмежена кількість робіт, представлені у яких дані потребують перевірки. Мало вивчені особливості застосування метал-кисневої технології для ZrO_2. Також існує потреба високотемпературних з’єднань кераміки, в тому числі жаростійких, питання отримання яких досліджено дуже мало.

1.4.3. Діоксид гафнію

1.4.3.1. Загальні властивості діоксиду гафнію

Діоксид гафнію – один з найбільш вогнетривких матеріалів ($T_{пл}$ ~ 2900°C) [182]. Hf і Zr мають аналогічні хімічні властивості тому, що їх атомні та іонні радіуси близькі (радіус Zr^{4+} – 0,087 нм, Hf^{4+} – 0,084 нм) — хоча у Zr менший заряд ядра, для Hf має місце лантаноїдне стиснення (зменшення радіусів атомів та іонів через недостатнє екранування заряду ядра 4f-електронами) [357]. Фізичні властивості ZrO_2 і HfO_2 також близькі, а відмінності, наприклад особливості поведінки HfO_2-кераміки при високих температурах, часто не приносять суттєвої вигоди.

Проте, останнім часом відмінності між цими матеріалами набувають практичного значення. Наприклад, теплозахисні покриття з HfO_2 стійкіші, ніж з ZrO_2, оскільки HfO_2 руйнівні фазові переходи відбуваються при вищих температурах [357]. Також, високе поглинання нейтронів робить гафній привабливим матеріалом для застосування в атомній техніці. Інтервал фазового

переходу ширше, більш виражений і більш згладжений для діоксиду цирконію, ніж для діоксиду гафнію. Відмінності вільної мольної енергії та теплоти утворення впливають на розчинність кисню в альфа-цирконії і альфа-гафнії.

У природі гафній вжди супроводжує цирконій, баделліт і циркон містять 1,5-3 мас. % гафнію щодо загальної кількості цирконію, а в тортвейтіті ($Sc_2Si_2O_7$) домішок гафнію навіть більше, ніж цирконію [358]. Середній вміст гафнію в земній корі становить близько 4 г на тонну.

Hf отримують спільно з Zr, процеси розділення і очищення є дорогими і складними. Зазвичай з гідратованих оксидів або гідроксидів Hf і Zr отримують фосфати, тетрахлорид або інші сполуки і розділяють їх методами іонного обміну, екстракції розчинниками, фракційної кристалізації або фракційної дистиляції. В результаті Hf і його сполуки все одно містять Zr, хоча фігурують, як «високочисті», HfO_2, як правило, містить принаймні 2 мас. % ZrO_2. Спектрографічно чистий діоксид гафнію, проте, містить менше, ніж 0,02 мол. % Zr. Порошковий HfO_2 отримують нагріванням металевого Hf або $HfCl_4$ в кисні, впливом на металевий гафній перегрітої пари, прокалюванням сполук гафнію.

Для виготовлення HfO_2-кераміки з отриманих порошків застосовуються стандартні методи, що і у випадку ZrO_2: формування за допомогою пресування або шлікерного лиття, обпал при 1450-1800 °C у повітряному середовищі. Монокристалічний діоксид гафнію отримують гарнісажною плавкою.

Деякі властивості діоксиду гафнію представлені в таблиці 1.4.

Як уже зазначалося, не дивлячись на істотні відмінності молекулярної маси і щільності діоксидів цирконію і гафнію, структура, властивості (зокрема характер фазових перетворень) дуже близькі для цих двох речовин та їх сполук [359]. Діаграма стану Hf-O представлена на рис. 1.7 (за даними [360]). Область гомогенності HfO_2 досить широка, тобто, як і для ZrO_2, можливі суттєві відхилення від стехіометричного складу в бік дефіциту кисню. На діаграмі відсутня HfO, хоча про його існування повідомляється в ряді джерел [361]. В [362] стверджується, що HfO утворюється в інтервалі температур 1777-2027 °C при випаровуванні діоксиду гафнію.

Таблиця 1.4

Деякі властивості діоксиду гафнію

Властивість			Величина	Джерело
Молекулярна маса			210,49	[357]
Температура плавлення, °С			2900 ± 25	[357]
Температура кипіння, °С			> 4427	[357]
Тиск пари при 2667 °С, атм.			3×10^{-5}	[361]
Теплота плавлення, кДж/моль			104,6	[361]
Густина, г/см^3	моноклінний		9,68 9,98	[357] [361]
	тетрагональний		10,01 10,47	[357] [361]
	кубічний		10,3	[327]
Теплота утворення, кДж/моль, при 298 К			-1117,5	[358]
Ентропія утворення, Дж/моль, при 298 К			59,33	[358]
Вільна енергія утворення, кДж/моль, при 298 К			-1061,1	[358]
Параметри решітки, Å	моноклінний	a	5,119	[359]
		b	5,170	
		c	5,298	
	тетрагональний	a	3,652	
		c	5,289	
	кубічний		5,08	
Показник зломлення			2,1114	[357]

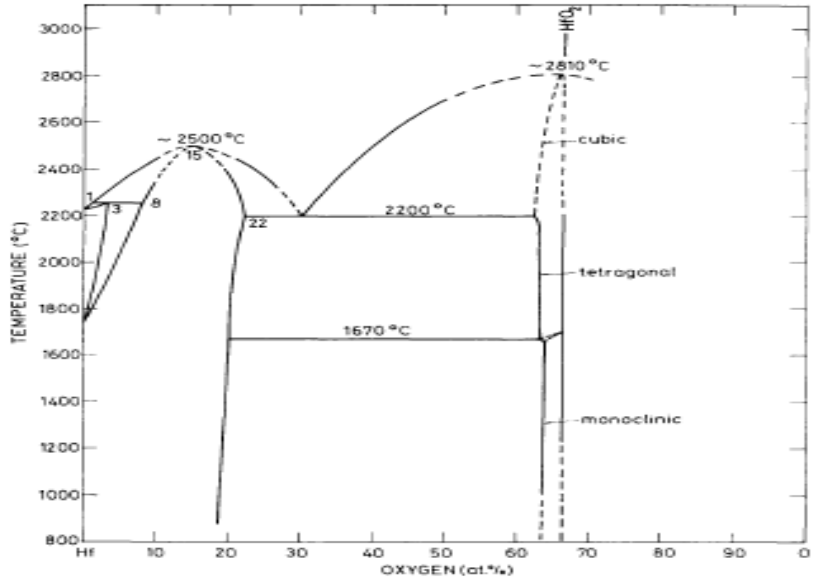


Рис. 1.7. Фазова діаграма системи Hf-O [360]

Слід зазначити, що і для ZrO_2, і для HfO_2 не виконується умова існування флюорітних структур, згідно з якою співвідношення радіусів катіонів та аніонів має бути вище 0,73, це призводить до спотворення флюорітних решіток, тому структури HfO_2 і ZrO_2 відносять до перехідних між рутиловими і флюорітними [357], координаційне число катіонів в структурах HfO_2 і ZrO_2 дорівнює 7, а не 8.

Проте в роботах різних авторів вказані різні температури початку і закінчення фазових переходів перетворення моноклінного HfO_2 в тетрагональний, дані представлені в таблиці 1.5.

Таким чином, для структури моноклінного діоксиду гафнію характерно оточення катіона сімома аніонами (рис. 1.8) двох типів, для одних найближчими є три катіони, для інших чотири на трохи більшій відстані. Тетрагональна і кубічна фаза ZrO_2 і HfO_2 також мають аналогічні структури [359, 363, 364].

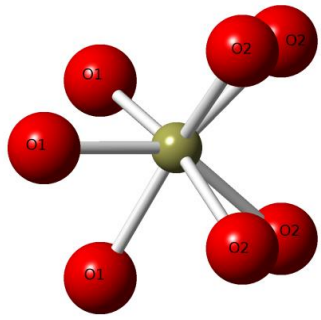


Рис. 1.8. Катіон гафнію в оточенні кисневих аніонів двох типів [356]

Відмінності в отриманих даних можуть бути пояснені чистотою досліджуваних зразків, зокрема, температури фазового перетворення істотно залежать від вмісту цирконію в HfO_2 ([365, 366]), середовищем, в якому проводилися дослідження, оскільки при нагріванні в вакуумі або відновлювальному середовищі HfO_2 втрачає кисень, а аніонні вакансії можуть стабілізувати високотемпературні фази ([364]), методом досліджень, наприклад, ДТА менш чутливий, ніж рентгенографія ([366]). Найбільш серйозною відмінністю між HfO_2 і ZrO_2 є саме температура фазових переходів моноклінної

фази в тетрагональну і назад, для HfO_2 ці температури приблизно на 600 °С вищі, ніж для ZrO_2 [363, 364-367].

Температура переходу кубічної фази HfO_2 в тетрагональну становить близько 2800 °С і також вище, ніж у ZrO_2.

Таблиця 1.5.

Літературні дані щодо температурного інтервалу фазового переходу моноклінної модифікації діоксиду гафнію в тетрагональну

Джерело	Метод досліджень	Температурний інтервал, °С	
		При нагріванні	При охолодженні
[359]	Рентгенографія	1640-1920	-
[364]	Дилатометрія	1595-1817	1643-1285
[365]	Дилатометрія	1840-…	1790-…
[366]	Рентгенографія	1620-1650	1620-1520
	ДТА	1674-1707	1626-1582
[367]	Калориметрія	1825-…	1785-…

Діоксид гафнію може бути стабілізований в високотемпературних модифікаціях також, як діоксид цирконію. Важливими параметрами теж є співвідношення іонних радіусів гафнію і катіона оксиду-стабілізатора, елекронегативність і пов’язані з ними стиснюваність і поляризація, характер іонного зв’язку, валентність. Присутність аніонних вакансій сприяє утворенню структури з щільною упаковкою і координаційним числом 8. Практичні вимоги до добавки-стабілізатора можуть бути зведені до наступних: більший, ніж у гафнію радіус катіона, велика електропозитивность катіона, більше електронне ядро, валентність нижче чотирьох [362]. Цим вимогам відповідають оксиди ітрію і рідкісноземельних елементів, також використовуються оксиди кальцію, магнію, марганцю та ін. Ще в роботі [364] повідомлялося про існування твердого розчину до 40 мол. % CaO в HfO_2, хоча за цими ж даними область твердого розчину становить не вище 20 % CaO. Дані підтверджені в роботі [368]. Згідно з останніми дослідженнями оксиди ітрію [369], ербію [369] гадолінію [369, 370] та інших рідкісноземельних елементів [369], оксид

марганцю [371] стабілізують HfO_2 в кубічній модифікації при концентрації добавки порядку 10-20 мол. %.

Перетворення тетрагональної фази в кубічну для HfO_2 вивчено менше, ніж для ZrO_2. Дані різних дослідників представлені в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6.

Літературні дані про температуру фазового переходу тетрагональної модифікації діоксиду гафнію в кубічну

Джерело	Метод досліджені	Температура фазового переходу, °С
[372]	Пірометрія	2803 ± 15
[373]	ДТА	2850
[374]	ДТА	2800
[375]	Пірометрія	2801 ± 25
[376]	Мікрооптична пірометрія	2820 ± 40

Добавки при більш низькій концентрації можуть стабілізувати HfO_2 і в тетрагональній фазі [377]. Цікаві дані представлені в [378]: згідно з розрахунками з перших принципів одні добавки (Si, Ge, Sn, Ti, P, Al) стабілізують діоксид гафнію в тетрагональній фазі, інші (Y, Sc, Gd) в кубічній. Експериментально підтверджено [379], що введення діоксиду кремнію навіть в невеликих кількостях стабілізує HfO_2 в тетрагональній фазі.

Модифікація діоксиду гафнію впливає на його властивості. Зокрема, для моноклінної фази характерна відносно низька діелектрична проникність (16-18), в той час як для кубічної вона становить близько 30, а для тетрагональної досягає 70 [380]. Важливо зазначити, що модифікація HfO_2 впливає на його поверхневі властивості, зокрема, для моноклінного діоксиду гафнію міжфазна поверхня з кремнієм найменш стабільна [381]. Кубічна фаза має найвищий модуль стиснення і найменшу теплопровідність [382].

Властивості діоксиду гафнію і діоксиду цирконію схожі, в той же час, є досить важливі відмінності в електрофізичних властивостях, термічній стійкості, міцності. Завдяки більш високим температурам плавлення і фазовим

перетворенням, HfO_2 перспективніший за ZrO_2: перетворення моноклінної фази HfO_2 в тетрагональну відбувається в області, де спричинені ним об'ємні зміни не викликають такої небезпеки розтріскування виробів, як в разі ZrO_2 оскільки напруги легше релаксують. Зокрема, заміна ZrO_2 на HfO_2 в термобар'єрних покриттях показала кращу стійкість до термоциклювання [383]. HfO_2 також показав кращі теплофізичні властивості, ніж ZrO_2 нижчу теплопровідність при термостійкості на 100 °C вище [384]. В роботі [385] показано, що у HfO_2-покриттів теплопровідність нижче, а термостійкість і стійкість до опромінення вище, ніж у ZrO_2, як найбільш перспективний матеріал запропонована система HfO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-Yb_2O_3, цей склад успішно випробуваний в [386].

Також перспективна заміна ZrO_2 на HfO_2 в електрохімічних пристроях, оскільки діоксид гафнію демонструє кращі електричні властивості, в тому числі високотемпературну провідність [387].

У мікроелектроніці HfO_2 розглядається в якості ізолятора як альтернатива SiO_2, оскільки для HfO_2 характерні висока діелектрична проникність, широка заборонена зона, малі струми витоку, стійкість до пробою [388-390]. В [388] передбачається використання HfO_2 як заміну SiO_2 в конденсаторах. Також перспективними є метал-оксид-напівпровідникові транзистори на основі германію, де в якості затворного шару діелектрика використовують HfO_2 [389]. Можна зазначити діоди Шотткі, в яких експлуатуються діелектричні властивості HfO_2 [390]. Пропонується використовувати HfO_2-покриття в сенсорах вологості на основі пористого кремнію [391].

Як уже зазначено, завдяки високому поглинанню повільних нейтронів, HfO_2 використовується в ядерній енергетиці, наприклад, для виготовлення ізоляторів термопар [392], в поглинаючих стрижнях управління і захисту реакторів [393, 394], захисних екранах для зберігання радіоактивних відходів. Термопари з ізоляторами з HfO_2-кераміки здатні працювати при температурах вище 1600 °C [393].

Матеріали на основі діоксиду гафнію перспективні як вогнетриви для виплавки високотемпературних сплавів на основі системи Nb-Si [395] або інтерметалідів нікелю [396].

Завдяки високому коефіцієнту заломлення і таким властивостям, як твердість, стабільність, діоксид гафнію у вигляді тонких плівок використовується в оптиці видимої, ближньої та ІЧ частин спектру [397], у газових сенсорах [398], зокрема завдяки властивості термо-, фото- та катодної люміністенції HfO_2 з добавками рідкісноземельних елементів [399]. Монокристалічний HfO_2 завдяки високому коефіцієнту заломлення застосовується в ювелірній справі [72], крім того, може бути використаний для виготовлення різних оптичних елементів (лінз, призм, вікон) [400].

В багатьох описаних застосуваннях використовується з'єднання матеріалів на основі діоксиду гафнію з іншими матеріалами — термобар'єрні покриття, контакти в електронних пристроях, паливних елементах, конденсаторах, оправлення ювелірних виробів тощо. Важливим є вивчення змочування HfO_2 металевими розплавами, зокрема, при розробці вогнетривів.

1.4.3.2. Контатна взаємодія HfO_2 з металами

Оскільки HfO_2 застосовується не так широко, як ZrO_2 і TiO_2, його взаємодія з металами досліджена значно менше.

Теоретично міжфазні поверхні HfO_2/метал розглянуті в роботах [401-409]. Міжфазна поверхня між Mo і HfO_2 досліджена методами розрахунку функціонала густини [401]. Знайдено майже ідеальне «вирівнювання р-типу», проте міжфазна поверхня нестабільна через специфічний дефект, що призводить до значного додаткового диполю. Взаємодія Hf з HfO_2, а також Zr з ZrO_2 досліджена з перших принципів з використанням кластерних моделей міжфазних поверхонь [402]. Детально описано структуру міжфазної поверхні, що дозволяє передбачати електричні властивості. Розрахунки за допомогою теорії функціонала густини показують – контакт з Hf полегшує утворення

кисневих вакансій на HfO_2 і високу ймовірність міграції кисню в об’єм Hf [403]. Досліджена міжфазна поверхні HfO_2/Ge. Розрахунки показують – зв'язки O-Hf-Ge вироджені в порівнянні до зв'язками Hf-O-Ge [404]. Згідно розрахунків вакансія притягається до межі Pt/HfO_2 і перенесення заряду зменшується з віддаленням вакансії від Pt. Перенесення заряду призводить до зменшення роботи виходу Pt [405]. Вивчені міжфазні поверхні Pt/HfO_2 і TiN/HfO_2, міграція атомів кисню з HfO_2 в покриття малоймовірна [406]. Поглинений азот концентрується біля межі Pt/HfO_2 в шарі діелектрика, що впливає на дипольний момент, підвищуючи роботу виходу і частку провідності *p*-типу [407]. При збільшенні концентрації дефектів на межі Ni/HfO_2 висота бар'єру Шотткі p-типу має тенденцію до збільшення внаслідок зменшення диполів, що показала теорія функціоналуа густини [408]. Згідно з розрахунками за теорією функціонала густини, зв'язки O-Ni на межі Ni/HfO_2 енергетично вигідніші, там же відносно легко формується невелика кількість кисневих вакансій [409].

HfO_2-кераміка використовується при виготовленні сенсорів кисню в розплавах лужних металів, що вимагає отримання високотемпературних нероз'ємних з'єднань, в тому числі з металом, методом паяння [410, 411].

Описане паяння HfO_2-кераміки з добавками Y_2O_3 до самої себе, іншої кераміки або металу припоєм Fe-Ni-Ti (20-70 Fe, 10-65 Ni, 15-75 Ti, ат. %). Пропонується безпосереднє паяння сплавом Fe-Ni-Ti, поміщеним перед нагріванням між з’єднуваними деталями, і капілярне просочення розплавом Fe-Ni розташованого в паяльному зазорі Ti. Температура паяння 1120-1400 °C, міцність з'єднання забезпечує формування на міжфазній межі перехідного шару оксидів титану, робоча температура з'єднань до 1060 °C [410].

Розглянуто паяння контактно-реактивним методом HfO_2-кераміки з добавками Y_2O_3 до Fe-Ni сталі: між сталлю і керамікою розташовували Zr фольгу і нагрівали в вакуумі, при 940 °C формувалася евтектика між компонентами сталі і Zr, яка змочувала кераміку і забезпечувала міцність з'єднання (формувався перехідний шар оксидів). Інтервал температур – 980 до 1080 °C, перегрів погіршував властивості з'єднання через надмірне розтікання

припою по сталі і занадто інтенсивное відновлення. При використанні замість фольги кільця з Zr механічні властивості з'єднання були покращені [411].

Вивчали взаємодію HfO_2 з алюмінієм: суміш порошків алюмінію та твердого оксиду (MnO_2, HfO_2, WO_3) відпресовували гарячою екструзією при 673 К і відпалювали при 873 К. Після екструзії формувалася однорідна щільна структура без ознак взаємодії, після відпалу у випадку HfO_2 спостерігалося формування Al_2O_3 на міжфазній межі, а також інтерметаліду $HfAl_3$ [412].

При спільному помелі HfO_2 і кремнію спостерігалося поступове включення Si в дефектну структуру HfO_2 і формування попередників структури $HfSiO_4$. Після відпалу силікат з'явився в значних кількостях [413].

Завдяки можливості формувати кисневі вакансії, що впливають на провідність, HfO_2 має особливі електричні властивості, тому застосовується в мемристорах — мікроелектронних приладах, що змінюють опір при подачі напруги. Мемристори є тонкоплівковими конструкціями метал/HfO_2/метал, взаємодія на міжфазних межах яких відіграє істотну роль. Серед робіт, присвячених цим питанням, можна виділити [414-417]. Досліджувалися плівки Pt, Pd, Al, Ni, Nb, Ti на HfO_2 [414]. Для Pt спостерігалася слабка міжфазна дифузія, підвищення відбивної здатності і невелике зниження шорсткості після відпалу. Pd не виявляє ознак взаємодії або взаємодифузії з HfO_2. У випадку Al спостерігалося формування шару Al_2O_3 або Al_xO_y, зменшення товщини шару HfO_2. Плівка Ni зберегла стабільність при відпалі, взаємодії не зазначено. У випадку Nb відбувалася значна взаємна дифузія, в міжфазній області не спостерігалося чітких меж. Для Ti шорсткість міжфазної поверхні підвищувалася навіть при осадженні Ti, спостерігалася взаємодифузія. Результати узгоджуються з термодинамічними розрахунками.

Досліджували конструкції Cu/HfO_2/Ta, Al/HfO_2/Ta, Ta/HfO_2/Ta [415]. У Al/HfO_2/Ta ємність і струм витоку знижувалися в порівнянні з Taі особливо з Cu через формування Al_2O_3 на межі HfO_2/Al.

Вивчена міграція кисню на межі тонких плівок HfO_2 і Ti, зазначено формування шару TiO_x при відпалі [416].

При виготовленні резистивних пристроїв пам’яті HfO_2 осаджували на поверхню Cu, концентрація Cu в HfO_2 досягала 5 ат. %, тонкий шар Cu_xO був присутній на поверхні [417].

Досліджували тонкоплівкові конструкції $HfO_2/Au/HfO_2$ [418]. Залежно від температури відпалу і товщини шару Au можливе утворення острівців або кластерів Au, поліпшення якості блокування в результаті видалення дефектів або погіршення через кристалізаціїю HfO_2.

Порівнювали елементи пам'яті опору $Pt/HfO_2/TiN$ і In_2O_3-$SnO_2/HfO_2/TiN$ [419]. Для $Pt/HfO_2/TiN$ спостерігається накопичення кисню на поверхні Pt і межі з TiN при подачі напруги, оксидний електрод поглинає кисень з HfO_2.

Зазначено вплив профілю розподілу вакансій на електричні властивості елемента резистивного перемикання $Ti/HfO_{2-x}/Pt$ [420].

Властивості $Ti/HfO_2/Pt$ покращилися після обробки аргоновою плазмою через формуванням міжфазного оксидного шару TiO_x [421].

Діоксид гафнію має високу діелектричну проникність, тому застосовується як підзатворний діелектрик в напівпровідникових приладах метал-оксид-напівпровідник і значне число робіт присвячено взаємодії HfO_2 з напівпровідниками — кремнієм, германієм або їх сплавами [422-487].

В процесі виготовлення даних пристроїв на міжфазній межі HfO_2/Si можуть формуватися різні продукти взаємодії: окиснений кремній, силікати, силіциди. В роботах [422-431] зазначено формування виключно оксидів кремнію. При дослідженні плівки HfO_2 на кремнії виявлено формування дуже тонкого шару SiO_2 [422].

Плівки HfO_2 на Si відпалювали в кисні і азоті, формувався шар SiO_2, його товщина залежала від температури [423], при відпалі в азоті SiO_2 розкладався до SiO_x через взаємодією з Hf в HfO_2.

Досліджувалося осадження HfO_2 на Si, індуковане ультрафіолетом [424]. Товщина міжфазного шару SiO_2 незначно зростає з часом УФ-відпалу і зменшується зі збільшенням товщини HfO_2, також УФ-відпал може

перетворювати субоксид на стехіометричний SiO_2, що покращує якість контакту.

Виявлено формування міжфазного SiO_2 при осадженні HfO_2 на Si і деформацію стиску перпендикулярну до поверхні в шарі Si біля межі розділу [425].

При напиленні HfO_2 на Si на межі розділу формувався шар аморфного SiO_2 з включеннями Si на атомному рівні [426]. Товщина плівки HfO_2 після 50 нанесених атомних шарів не впливала на товщину перехідного шару.

Формування шару SiO_2 між Si і нанесеним на нього HfO_2 спостерігали після термообробки при 450-600 °C [427].

Межі HfO_2-плівки і Si не є атомно-чіткими, зміна симетрії локальної координації атомів поширюється на пару шарів [428]. Відпал призводить до формування шарів SiO_2/SiO_x, включення Al в плівку підвищує міжфазну стабільність.

При контакті HfO_2 і Si формувався шар SiO_2, для плівки HfO_2 на Si, отриманої атомно-шаровим осадженням, товщина перехідного шару нижче, ніж для отриманих хімічним парофазним осадженням [429].

При нанесенні HfO_2 на Si методом магнетронного напилення утворення SiO_x на межі розділу неминуче [430]. На товщину шару впливають потужність розпилення, співвідношення Ar/O_2, температура підкладки. Високореактивні атоми Hf відновлюють присутній на поверхні підкладки SiO_2 до Si, формуються зв'язки Si-Si.

При відпалі HfO_2-плівки на кремнії на її зовнішній поверхні формується шар SiO_2 за рахунок емісії кремнію з SiO_2 на кордоні HfO_2/Si [431].

Зазначено формування силікатів при взаємодії тонкої плівки HfO_2 з Si [432-445]. Тонку плівку HfO_2 наносили на Si, спостерігаючи розчинення SiO_x в HfO_2 і формування міжфазного силікатного шару [432]. Розглядалася взаємодія покриття HfO_2-Al_2O_3 з Si, в залежності від вмісту Al_2O_3: на міжфазній поверхні утворюється силікатний шар, товщина якого зменшується зі збільшенням вмісту Al_2O_3 в покритті через зниженням дифузії кисню крізь покриття до

кремнію [433]. Після напилення HfO_2 на Si композиція мала структуру $HfO_2/Hf_{1-x}Si_xO_2/Si$, Наявність двох меж розділу ($HfO_2/Hf_{1-x}Si_xO_2$ і $Hf_{1-x}Si_xO_2/Si$) призводила до розривів енергетичних зон двох видів: у валентній зоні і в зоні провідності [434]. При напиленні HfO_2 на Si спостерігали взаємодію в дві стадії, на першій утворювався силіцид гафнію, на другий силікат гафнію [435], Утворюється структура HfO_2/силікат гафнію/силіцид гафнію/кремній, при достатній концентрації кисню утворення силіциду пригнічується. При осадженні HfO_2 на Si формувався перехідний шар з суміші HfO_2 і SiO_2 без вагомих доказів присутності силікатів, хоча його щільність і відбивна здатність вище, ніж у чистого SiO_2 [436]. Нанесена на Si плівка HfO_2 характеризувалася нестехіометрією, яка знижувалася при відпалі через формування силікату гафнію, з якого кисень надходив в плівку [437]. HfO_2 наносили на Si при 300 °C, формувався тонкий міжфазний шар $HfSi_xO_y$ [438]. Тонкий шар $HfSiO_x$ між Si і плівкою HfO_2 був вирощений спрямовано методом швидкісного відпалу, це сприяло поліпшенню якості приладу [439]. Досліджувалася плівка HfO_2 з добавками 1-5 мол. % La_2O_3 на Si, на міжфазній поверхні утворюються силікати на основі Hf [440]. В процесі осадження HfO_2 на Si при температурах вище 200 °C спостерігалося формування міжфазного шару (Hf, Si)-O [441]. Продукти взаємодії на межі між HfO_2 і Si описані як складні комплекси $HfSi_xO_y$ [442]. Зносостійкість і міцність плівки HfO_2 на Si підвищилася після відпалу, через збільшення товщини і твердості міжфазного шару $HfSi_xO_y$ [443]. Спостерігали формування силікатного шару між плівкою HfO_2 і Si після відпалу [444]. При осадженні HfO_2 на Si формувався перехідний шар $HfxSi_{1-x}O_y$ [445].

При взаємодії плівок HfO_2 з Si зазначено формування і силікатної, і оксидокремнієвої фаз [446-449].

При осадженні HfO_2 на SiO_2/Si формувався і зростав шар SiO_2, частково в результаті міжфазних реакцій, перерозподілу Hf в міжфазному шарі SiO_2, дифузії Hf в Si [446]. Спостерігалося формування міжфазного SiO_2 при низьких і високих температурах, однак при проміжних формувався перехідний шар без SiO_2 [447]. Після відпалу плівки HfO_2 на Si до 1000 °C формувалися зв'язки Hf-O-

Si, через це і ріст шару SiO_2 товщали перехідні шари [448]. Відпал плівок HfO_2 на Si при 300 °C призводив до зменшення в міжфазному шарі кількості SiO_2 і збільшення кількості силікату гафнію [449].

Склад перехідних шарів між плівкою HfO_2 і Si залежить від багатьох чинників: температур, атмосфери, добавок до HfO_2 [450-466]: на чистому кремнії якість плівки HfO_2 значно нижче, ніж на окисненому[450]; енергії зв'язку Hf-O і Hf-Si-O зростають при обробці киснем, також збільшується його кількість в плівці [451]; формуванню SiO_2 на межі між плівкою HfO_2 і Si запобігали попередніми напиленням Al_2O_3 [452]; при нанесенні плівки HfO_2-Al_2O_3 на Si спостерігалася дифузія Hf в підкладку з утворенням силіцидів [453]; утворюються зв'язки Hf-Si, плівка характеризується нестехіометрією, швидкісна термообробка розриває зв'язки Hf-Si і формує Hf-Si-O, зміщуючи склад в бік стехіометричного [454]; спостерігався епітаксіальний ріст плівки HfO_2-$10Gd_2O_3$ на кремнії, взаємодія з підкладкою відсутня [455]; добавки Yb до HfO_2 стабілізують міжфазну межу через формування силікатів Yb з усуненням SiO_2 [456]; в багатошаровій структурі $Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$/Si силікати формуються тільки при 900 °C, Al_2O_3 пригнічує взаємодію HfO_2 з Si [457]; до товщини 16 нм чистий HfO_2 кристалізувався в тетрагональной модифікації, при більших товщинах для цього були потрібні добавки Y_2O_3 [458]; відпал зразків в N при 800-1100 °C сприяв сепарації плівки на фази HfO_2, SiO_2 і чистого Si [459].

Перед формуванням плівки HfO_2 Si покривали Hf [460-466]: на поверхню Si нанесли шар Hf, відбулося негайне формування HfO_2 і SiO_2, каталізатором окиснення Si є Hf, при 1073 °C формуються острівці силіциду гафнію на поверхні Si, які швидко окиснюються [460]; для HfO_2/Hf/Si товщина перехідного шару була значно менше ніж для HfO_2/Si, однак після відпалу виросла, у HfO_2/Si відпал мало вплинув на міжфазну структуру тому, що шар SiO_x сформувався до осадження HfO_2 [461]; спостерігали формування силікатів Hf на міжфазній межі тонкоплівкової структури $HfO_2/Hf/SiO_2$/Si після нанесення HfO_2 [462]; використовувалося попереднє покриття Si гафнієм перед нанесенням HfO_2, щоб уникнути формування міжфазних оксидних шарів [463];

покриття Si гафнієм сприяло зниженню товщини перехідного шару SiO_2 [464]; спочатку Hf реагував з SiO_2, при напиленні HfO_2 і відпалі весь Hf окиснюється до Hf^{4+}, далі Si дифундував і реагував з HfO_2 [465]; електричні властивості композиції $HfO_2/SiO_2/Si$ покращені нанесенням Hf перед осадженням HfO_2, через нейтралізацію просторових негативних зарядів кисневими вакансіями [466].

Вивчали взаємодію Ge з нанесеним на його поверхню HfO_2 [467-473]: молекулярно-променеве осадження забезпечує відсутність перехідного шару, германід гафнію, що формується при металорганічному парофазному осадженні, впливає негативно, контакт високої якості отримано при формування міжфазних субоксидів Hf при атомному пошаровому осадженні [467]; спостерігалося формування міжфазного субоксидного шару (GeO_x і $HfGeO_x$) [468]; перед нанесенням HfO_2 поверхню Ge пасивували N, зв'язки Ge-N видалялися відпалом після осадження плівки, при нанесенні HfO_2 зв'язки Ge-O не виявляються, але виникають після відпалу [469]; поверхню Ge пасивували нанесенням нітриду [470]; спостерігалася дифузія Ge в плівку, що підсилюється відпалом [471]; після нанесення Hf при термічному окисненні при низькому тиску формувався германід гафнію, який може бути окиснений, осадження Al на HfO_2 знижує товщину міжфазного шару GeO_x, формується гераманід алюмінію на межі Al/HfO_2, тобто Ge дифундує крізь HfO_2, нагрівання посилює формування германіду алюмінію на межі Al/HfO_2, для конструкції $Pt/HfO_2/GeO_x/Ge$ германід гафнію з'являвся на межі HfO_2/GeO_x [472]; плівки HfO_2, CeO_2, і CeO_2-HfO_2 (Ce:Hf = 1:1, 1:2, 1:4 і 1:8) наносили на Ge, це стабілізує міжфазну межу, утворючи шар, що містить Ge^+ та Ge^{3+} [473].

Ge реагує з HfO_2 набагато інтенсивніше, ніж Si, що погіршує якість мікроелектронних приладів, тому застосовуються описані методи пасивації.

Досліджувалися плівки HfO_2, нанесені на Si, Ge [474-477]: вивчали плівки HfO_2 на $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,1, 0,2, 0,3), Ge взаємодіє з HfO_2 при осадженні, після відпалу міжфазний шар стоншується за рахунок витіснення Ge та формування змішаних оксидів Hf, Ge [474]; HfO_2 наносили на *p*-$Si/Si_{0,8}Ge_{0,2}$, спостерігалася сегрегація Ge з утворенням перехідного шару Hf-Si-Ge-O, яку зменшувалась

попереднім нанесенням Si [475]; після осадження плівки HfO_2 на Si або Ge та відпалу утворюються міжфазні шари силікатів і германатів відповідно [476]; після відпалу плівок HfO_2 і HfO_2-La_2O_3 на $Si_{0,65}Ge_{0,35}$ спостерігалося збільшення зсуву валентної зони через перенесення кисню в міжфазний шар [985].

В конструкціях метал/HfO_2/напівпровідник вивчалися процеси на обох міжфазних межах, метал/HfO_2 і HfO_2/напівпровідник, а також їх взаємний вплив 478-488]: металевий Hf наносили на плівку HfO_2, яка вкривала Si, і відпалювали, спостерігалося зниження формування силікату гафнію на міжфазній межі [478]; для Hf/HfO_2/Si наявна дифузія кисню в підкладку і в Hf при відпалі [479]; досліджувалася взаємодія NiSi з HfO_2 в $NiSi_x$/HfO_2/SiO_x/Si, розмір зерна NiSi зменшується зверху вниз, поблизу межі спостерігалися фази збагачені Ni і NiSi, неоднорідний розподіл кисню вздовж межі $NiSi_x$/HfO_2, взаємодифузія $NiSi_x$ і HfO_2 відсутня [480]; в конструкціях конденсаторів TiN/HfO_2/Si і TaN/ HfO_2/Si товщина сформованого на межі HfO_2/Si субоксиду менше для TiN, ніж для TaN і зменшується зі зниженням товщини TiN або TaN [481]; розподіл зарядів в Pt/HfO_2/Si було змінено подачею напруги циклічного зсуву з помірним нагріванням, вакансії генеруються на межі Pt/HfO_2 і рухаються крізь шар HfO_2, за їх рахунок контролюється ріст або розчинення SiO_x при негативній або позитивній температурній напрузі зсуву [482]; досліджувався вплив верхнього електрода на властивості резистивного перемикання діодів метал-HfO_2-метал, як електроди розглянуті Al, Cu, Pt, спостерігалося, що Cu і Pt призводять до однополярного переключення, Al, Hf і Ti до біполярного, для Hf, Pt і Cu спостерігалася деградація електроду через утворення бульбашок, кращі результати отримані для Ti [483]; для Al/NiSiAl/TiN/HfO_2/SiO_x/Si товщина оксидного шару на межі HfO_2/Si знижувалася завдяки відтоку кисню крізь HfO_2 до TiN і його взаємодії з Al [484]; для Ni-20Fe/HfO_2/Si спостерігали дифузію Hf і кисню в Si і утворення спочатку силікатів і силіцидів, далі тільки силіцидів [485]; в конструкціях електрод/HfO_2/InGaAs електроди з негативною вільною енергією Гіббса (Pd) сприяли окисненню InGaAs, а з позитивною (TiN) — відновленню HfO_2 [486];

відпал конденсаторів (Mo, Ni, Pd)/HfO_2/AlN/InGaAs при 350 °C призводить до дифузії кисню з HfO_2 в метал, формуються перехідні шари MoO_x, NiO_x, PdO_x, у випадку Pd відпал при 400 °C або електричне навантаження призводять до виділення кисню і відшарування нанесеного металу, молібденове і нікелеве покриття зберігають стабільність [487]; розглянуті каталізатори з нанокластерами Ru нанесені на занурений в легований азотом пористий вуглець HfO_2, зазначено сильну взаємодію Ru нанокластерів з носієм, забезпечуючи високу стабільність каталізатора [488].

Як уже зазначалося, HfO_2 використовуються в термобар'єрних покриттях [76, 77, 489, 490]. Застосовуються ті ж сполучні покриття, що і в для ZrO_2: NiCoCrAlTaY [76, 77], NiCoCrAlY [489] NiCrAlY [490]. Взаємодія HfO_2 зі сполучним покриттям суттєво не впливає на властивості покриття.

Використано властивість HfO_2 виявляти високу адгезію до кремнію: на поверхню SiC наносили композит Si-HfO_2, адгезія якого до SiC і до оксиду, відіграє роль сполучного шару для подальшого нанесення $Yb_2Si_2O_7$ [491].

Отже можна зробити загальні висновки, що при контакті металів з діоксидом гафнію велике значення має спорідненість металу до кисню, як і для інших тугоплавких оксидів. Крім того, важливу роль відіграє рухливість кисневих аніонів в HfO_2 і пов'язане з нею формування аніонних вакансій в оксидній структурі, що істотно впливає в процеси взаємодії HfO_2 і металів.

Процеси взаємодії HfO_2 з металами у макромасштабах потребують докладного вивчення, оскільки їм досі приділялося мало уваги.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ. ОБЛАДНАННЯ

2.1. Методика вивчення змочування неметалевих матеріалів металевими розплавами

Найважливішою характеристикою властивостей контактної пари, що складається з рідини і твердого тіла, є змочування, яке характеризується крайовим кутом змочування.

Для вимірювання крайового кута змочування застосовуються методи капілярного підняття, ваги пластинки і лежачої краплі. Однак методи капілярного підняття і ваги пластинки дозволяють визначити здобуток поверхневого натягу рідини на косинус крайового кута $\sigma_{рг} \times \cos\theta$, тобто адгезійний натяг рідини, і для визначення θ необхідно знати $\sigma_{рг}$. Метод лежачої краплі дозволяє вимірювати поверхневий натяг і крайовий кут змочування незалежно і одночасно [1]. Відповідно до цього методу крайовий кут змочування вимірюється як кут між поверхнею твердої фази і дотичною до периметру меридіанального перетину рідкої краплі в точці зустрічі цієї кривої з поверхнею твердого тіла (рис. 2.1).

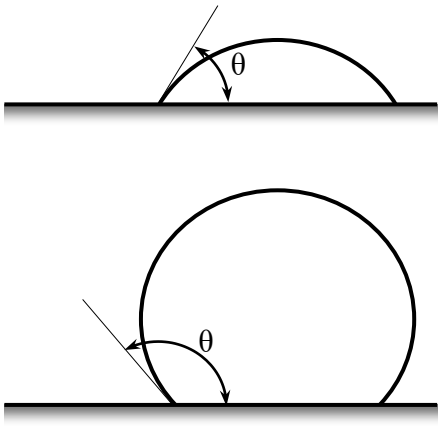


Рис. 2.1. Вимірювання крайового кута змочування

Суттєвими перевагами методу лежачої краплі, особливо при вивченні властивостей високотемпературних розплавів є принципова простота і невеликі розміри експеріментальних зразків.

Метод лежачої краплі в достатній мірі відповідає поставленим завданням, що і визначило його вибір в цій роботі.

При використанні методу лежачої краплі крайової кут визначається по зображенню краплі шляхом проведення дотичної в точці контакту двох фаз. Якщо лінійні розміри краплі лежать в межах 5-10 мм, то, при збільшенні зображення в 5 разів, крайовий кут змочування може бути виміряний з точністю ± 1° в інтервалі цій роботі складає ± 1-5°.

Змочування тугоплавких матеріалів розплавами досліджували при спільному нагріванні твердого тіла і краплі рідкого металу: підкладку з розташованою на ній наважкую металу поміщали в вакуумну піч, створювали в камері вакуум і проводили нагрів печі з середньою швидкістю близько 0,15 °С/с. Використання цього способу не дозволяє отримати досить точні та відтворювані результати, особливо при вивченні змочування твердих тіл легкоплавкими металами при низьких температурах, оскільки в процесі нагрівання в печі виділяються адсорбовані з повітря летючі речовини, які забруднюють краплю і підкладку. Однак у цій роботі досліджувалися переважно тугоплавкі сплави, крім того, метод спільного нагріву найбільш точно імітує процеси, що відбуваються в реальних умовах паяння.

При проведенні експерименту крім крайового кута змочування вимірювали також діаметр поверхні контакту краплі з підкладкою. Вимірювання проводили доти, доки зменшення крайового кута супроводжувалося збільшенням контактної області. Порушення цієї закономірності означає, що розтікання краплі не відбувається, а крайовий кут знижується за рахунок випаровування розплаву або інших процесів. В деяких дослідах використовувалося занурення твердих матеріалів у розплав.

Щоб вивчити вплив пропускання струму крізь міжфазні межі оксид-метал на змочування, були розроблені спеціальні конструкції зразків, описані з відповідних розділах.

Фотографії крапель отримували за допомогою цифрової фотокамери з високою роздільною здатністю, крайові кути змочування визначали з використанням засобів Adobe Photoshop.

2.2. Вивчення контактної взаємодії діоксиду титану, діоксиду цирконію та діоксиду гафнію з металевими розплавами

Вивчення міжфазної межі неметалевих матеріалів з металами є дуже важливим для розуміння процесів, які обумовлюють змочування в досліджуваних системах.

Контактна взаємодія металів з діоксидом титану, діоксидом цирконію і діоксидом гафнію вивчалося на шліфах, виконаних із зразків, на яких проводились дослідження змочування (керамічні підкладки з застиглими на них металевими краплями) або з паяних з'єднань. Зріз виконували перпендикулярно площині контакту оксидного матеріалу з металом. Також вивчали нанесені на досліджувані тверді оксиди тонкі плівки. Був використаний металографічний мікроскоп марки NU-2E. Дослідження методами скануючої електронної мікроскопії та рентгенографії проводилися в лабораторіях Інституту проблем матеріалознавства НАН України (м. Київ) та в Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences (PAS) (Krakow).

2.3. Методика визначення міцності з'єднань

Крім досліджень процесів, що відбуваються при взаємодії твердих оксидів з металевими розплавами, в цій роботі розроблялися і випробували різні технології паяння кераміки.

Визначальні фактори якості паяних з'єднань — міцність кераміки і припою та їх взаємна адгезія. Істотний вплив на характеристики міцності паяних з'єднань справляють характерні дефекти і особливості структури припійного шару і самої кераміки, оскільки руйнування паяних з'єднань відбувається і по міжфазній області, і по шару припою, і по кераміці.

TiO_2-, ZrO_2- і HfO_2-кераміка при нормальних температурах є типово крихкими матеріалами, які не виявляють макроскопічної пластичності при руйнуванні. Руйнування крихких матеріалів при досягненні критичного

навантаження відбувається катастрофічно, і, як правило, самопідтримується за рахунок внутрішніх напружень навіть після негайного зняття навантаження. Згідно з теорією «слабкої ланки» для крихких матеріалів [492] до руйнування зразка призводить одна, так звана «критична» тріщина, яка при досягненні «критичної напруги» в вершині поширюється приблизно зі швидкістю звуку в матеріалі. Зароджуються тріщини в області структурних неоднорідностей (мікродефектів).

Істотний вплив мікродефектів на міцність крихких матеріалів призводить до значного розсіювання значень міцності, яке не можна пояснити недоліками технології виготовлення, оскільки воно носить занадто загальний характер. Це розсіювання пов'язано з тим, що форми, розміри і розподіл дефектів в твердому тілі підкоряються випадковим законам. Тому середнє значення міцності не дає вичерпної характеристики міцності властивостей крихких матеріалів, також потрібно вказувати величину розсіювання. Також важливо знати ймовірність того, що міцність зразка або деталі буде нижче певного рівня.

Розкид значень міцності при крихкому руйнуванні краще за інших описує розподіл Вейбулла [493]. Узагальнена функція Вейбулла, що базується на гіпотезі «слабкої ланки» має такий вигляд:

Error! (2.1)

де $P(\sigma_i)$ – ймовірність руйнування при напруженні σ_i, $\sigma_п$ – порогове напруження, нижче якого руйнування не відбувається, σ_0 – масштабний параметр нормування, m – модуль Вейбулла [493].

На практиці частіше використовується функція $P(\ln \sigma_i)$:

$$P(\ln \sigma_i) = 1 - \exp(-\exp(m(\ln \sigma_i - \ln \sigma_0)) \quad (2.2)$$

де $\sigma_п$ прирівнюється до нуля, а σ_i логарифмується в масштабі МПа.

Модуль Вейбулла m – статистичний критерій міцності, який визначає розсіювання значень міцності, тобто надійність крихкої деталі. Модуль Вейбулла є таким же важливим параметром, як міцність і термостійкість.

Для визначення модуля Вейбулла рівняння (2.2) часто зводять до лінеаризованої форми за допомогою подвійного логарифмування:

Error! (2.3)

Для оцінки ймовірності руйнування P існує кілька співвідношень, найчастіше використовують такі:

Error! (2.4)

$$P_i = \frac{i - 0}{5;N} \quad (2.5)$$

де P_i – ймовірність руйнування і-го зразка, N – загальна кількість зразків

Формула (2.5) дає точніші результати, проте для формули (2.4) значення модуля Вейбулла виходять дещо заниженими, тому з точки зору надійності експлуатаційних характеристик крихких деталей краще застосовувати співвідношення (2.3).

З'єднання конструкційної кераміки, технологія отримання яких розглядалася в цій роботі, найчастіше відчувають тангенціальні навантаження (дискові ножі, кулачки в автомобільних моторах, ножиці тощо), тому проводилися вимірювання міцності з'єднань на зсув.

Практично деформацію зсуву в чистому вигляді отримати важко, оскільки вона зазвичай супроводжується іншими деформаціями, найчастіше деформацією вигину. Для наближення умов випробувань до чистого зсуву застосовувався пристрій, показаний на рис. 2.2.

Зразки для випробувань на зсув виготовлялися шляхом з'єднання двох плоских деталей, наприклад, дисків різного діаметру. Зразок встановлювався в пристрій, як показано на рис. 2.2.

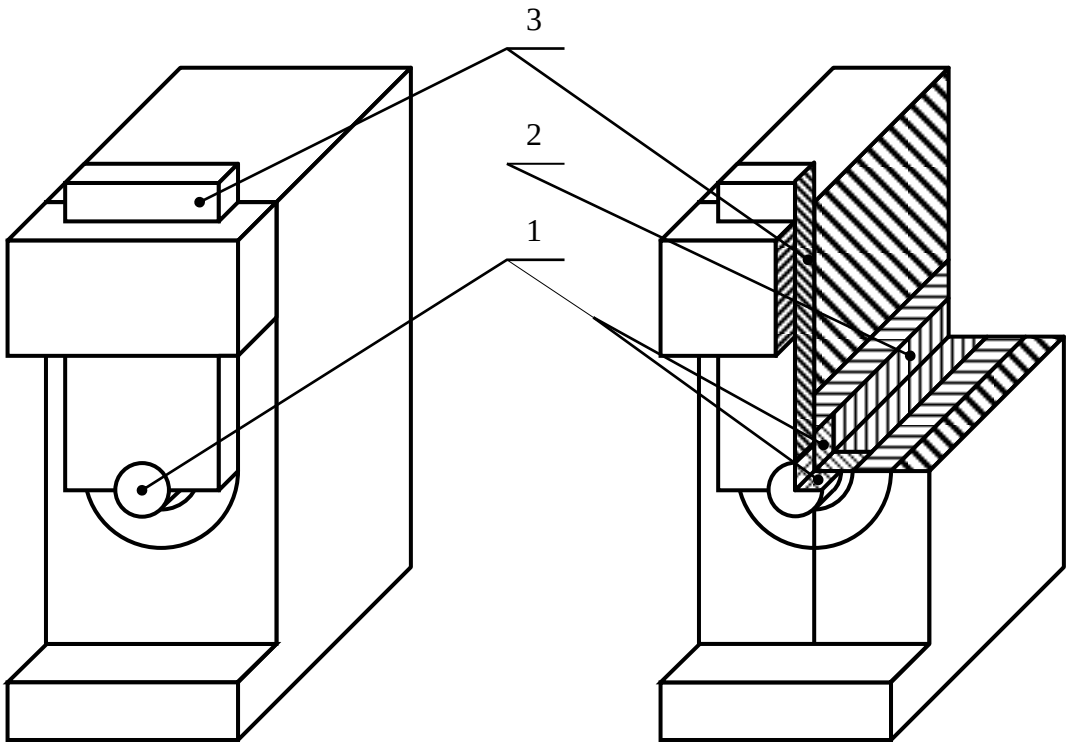


Рис. 2.2. Пристрій для вимірювання міцності паяних з'єднань на зсув:
1 – зразок паяного з'єднання; 2 – втулка; 3 – штовхач

При вимірюванні міцності навантаження передавалася штовхачем на менший диск, а більший притискався до штовхача втулкою — так створювалися умови навантаження, близькі до чистого зсуву. Навантаження проводили на ручному гідравлічному пресі зі швидкістю ~ 1 кгс/с. Міцність з'єднання розраховували за формулою [494]:

$$\sigma_{\text{зсуву}} = \frac{P}{F} \tag{2.6}$$

де $\sigma_{\text{зсуву}}$ – міцність на зсув; P – руйнівне навантаження; F – площа з'єднаних поверхонь.

Таким чином, при проведенні досліджень міцності з'єднання, за допомогою спеціального пристрою були створені умови, близькі до чистого зсуву.

2.4. Апаратура

Для проведення досліджень змочування була застосована високовакуумна установка схематично представлена на рис. 2.3.

Вакуумна камера (1) об’ємом близько 40 л відкачувалася форвакуумним насосом ВН-2 і дифузійним насосом ВА-2-3ПР. Вакуумна система дозволяє отримати вакуум 5×10^{-3} Па.

Для нагріву зразків застосовувалася піч опору (8), що складається з двох нагрівачів у вигляді вигнутих вольфрамових пластин товщиною 0,2 мм і шириною 45 мм, з'єднаних зі струмопідводами з молібденових стрижнів таким чином, щоб утворилася циліндрична поверхня діаметром 100 мм. Піч забезпечена молібденовими екранами, вакуумна камера охолоджується проточною водою. Для вимірювання температури в печі встановлена термопара. Подібна конструкція дозволяє отримати температуру до 2000 °С.

В установці також наявні кварцові вікна, піч опору зорієнтована таким чином, щоб через них можна було спостерігати і фотографувати експериментальні зразки.

Принципова схема установки, на якій виконувалася операція вакуумного паяння, представлена на рис. 2.4. Установка складається з вакуумної відкачної системи і робочої камери. У вакуумну систему входять дифузійний насос (8), вакуумна лінія попередньої відкачки (10) з форвакуумним насосом (11), забезпечена вакуумно щільними засувками (9), і вакуумметри. Робоча камера складається з корпусу з водяним охолодженням (6), печі опору і теплозахисного екрану.

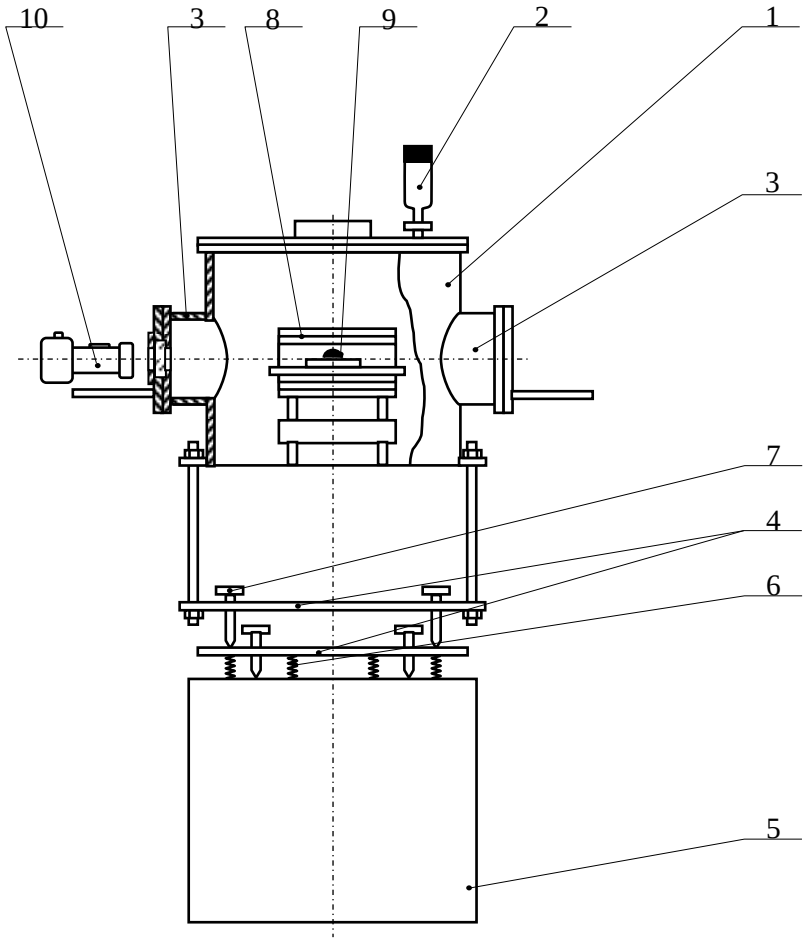


Рис. 2.3. Схема установки для дослідження змочування твердих тіл металевими розплавами: 1 – вакуумна камера; 2 – датчик розрідження; 3 – фланці з вікнами; 4 – система горизонтування; 5 – основа; 6 – амортизатори; 7 – гвинт; 8 – піч; 9 - зразок; 10 – фотоапарат

Піч опору (4) являє собою керамічну трубу, на стінку якої паралельно осі намотано вольфрамовий дріт. Для контролю температури паяння в печі встановлена платино-платинородієва термопара (середня точність вимірювання температури - ± 10 °С).

Вакуумна система дозволяє створювати і підтримувати вакуум близько 5-7 × 10^{-3} Па при нагріванні до 1100-1200 °С.

Середня швидкість нагрівання становила близько 25 °С/хв, розвантаження печі здійснювали через 16-20 год після виключення нагріву.

Зразки в печі встановлювалися всередині графітового вогнеприпасу (2) (тиглі, кільця, круглі пластини тощо), Для навантаження зразків

використовувалися вольфрамові вантажі (3). При виготовленні зразків паяних з'єднань для випробувань на зсув можна обпалювати до 30 зразків за одне завантаження печі.

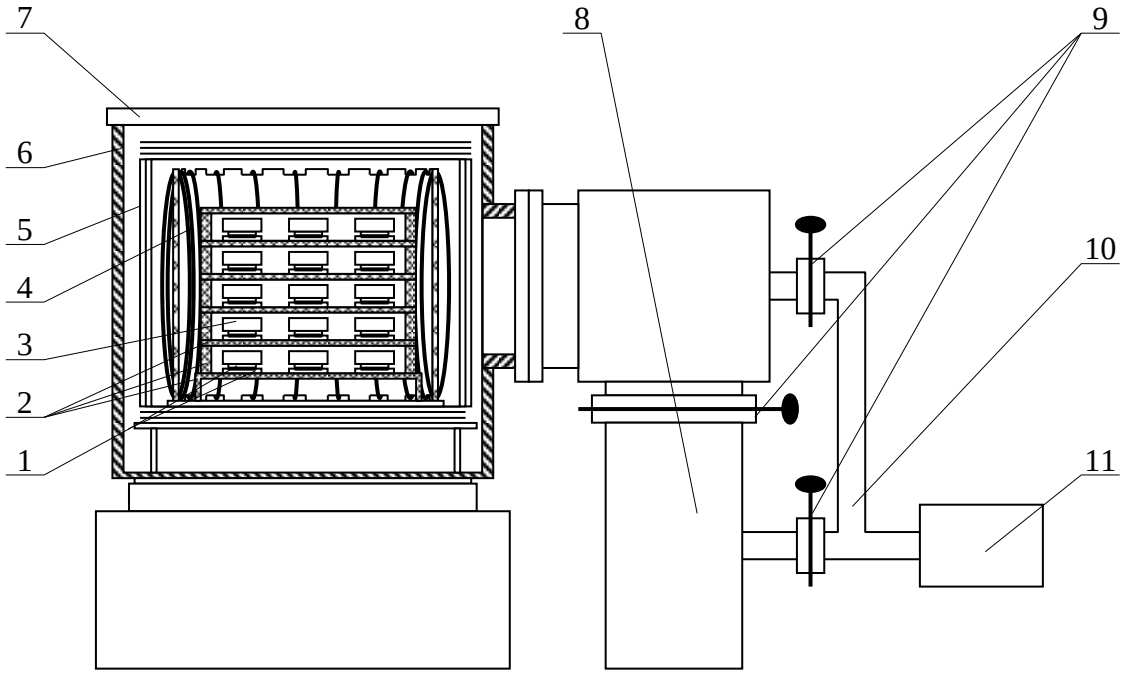


Рис. 2.4. Схема вакуумної установки для паяння кераміки: 1 – зразок; 2 – графітовий вогнеприпас; 3 – вольфрамовий вантаж; 4 – піч опору; 5 – екрани; 6 – корпус вакуумної камери; 7 – кришка вакуумної камери; 8 – дифузійний насос; 9 - вакуумщільні засувки; 10 – вакуумна лінія; 11 – форвакуумний насос

Для експериментів у повітряному середовищі застосовувалися печі опору з селітовими або ніхромовими нагрівачами, експериментальні зразки були відокремлені від нагрівачів трубкою з Al_2O_3-кераміки.

2.5. Матеріали і їх підготовка до досліджень

В якості основних об'єктів досліджень були обрані керамічні матеріали на основі TiO_2 в кристалічній модифікації рутилу, на основі діоксиду цирконію частково стабілізованого 3-3,5 мол. % Y_2O_3 і на основі HfO_2, частково стабілізованого 3-3,5 мол. % Y_2O_3. Також в експериментах по змочуванню були

використані монокристалічні (плавлені) діоксид титану і діоксид цирконію, стабілізований Y_2O_3, в деяких експериментах використовувалася кераміка на основі діоксиду цирконію частково стабілізованого 2,5 мол. % оксиду церію.

Для приготування сплавів-основ і експериментів по змочування використовувалися: мідь марки В-3 з вмістом основного компонента 99,997%, галій особливої чистоти (99,999%), олово ДВЧ-000 (99,999%), германій (99,999%), срібло (99,999%), індій (99,999%), нікель (99,999%), залізо (99,999%), кобальт (99,999%), платина (99,999%), паладій (99,997%), свинець технічної чистоти. В якості активних добавок використовувалися іодидний титан, іодидний цирконій, ванадій марки ВЕЛ, ніобій високої чистоти, гідрид титану технічної чистоти. Метали для сплавів-основ були обрані з урахуванням розробки пластичних високо- і низькотемпературних припоїв. Також в роботі застосовувалися золото (99,999%), алюміній (99,999%) і стандартні припої на основі систем Ag-Cu-Ti та Cu-Sn-Pb-Ti.

Жаростійка сталь 30ХГСА, молібден, титан, цирконій, ніобій технічної чистоти були обрані в якості металевих частин паяних з’єднань.

Перед дослідженнями керамічні зразки полірували по 14 класу чистоти обробки поверхні, промивали ацетоном і відпалювали на повітрі при ~ 150 °С. Чисті метали перед експериментами по змочування піддавалися переплавці в вакуумі в відпалених графітових або коррундових тиглях. Сплави (мідь-галій, мідь-германій, мідь-олово, срібло-мідь, нікель-паладій, нікель-хром, алюміній-титан) готувалися шляхом спільної вакуумної переплавки.

В якості допоміжних матеріалів використовували молібден у вигляді дроту або пластин, ніхромовий дріт, Al_2O_3 (кераміка або сапфір).

РОЗДІЛ 3

ВЗАЄМОДІЯ ДІОКСИДУ ТИТАНУ З МЕТАЛЕВИМИ РОЗПЛАВАМИ

3.1. Змочування TiO_2 деякими чистими металами

Результати експериментів по змочуванню монокристалічного TiO_2 деякими чистими металами (алюмінієм, міддю, сріблом, золотом, германієм, кремнієм, оловом, паладієм, нікелем, кобальтом, залізом) представлені в таблиці 3.1 разом з розрагованими за допомогою ресурсу [495] енергіями Гіббса утворення відповідних оксидів у перерахунку на один атом кисню. Необхідно зазначити, що TiO_2 втрачає кисень при нагріванні в вакуумі вище температури 600 °С, таким чином можна стверджувати, що досліджувався змочування нестехіометричного діоксиду титану (TiO_{2-x}).

Таблиця 3.1.

Змочування рутилу деякими чистими металами

Метал	Температура, °С	Крайовий кут змочування, градусів	Енергія Гіббса утворення оксиду металу в перерахунку на 0,5 моль O_2, ΔG^0, кДж/моль
Al	1000	73	-520,9
Cu	1100	148	-264,8
Ag	1000	112	-255,9
Au	1100	127	-100,7
Ge	1000	126	-343,7
Si	1450	99	-540,9
Sn	1000	110	-350,3
Pd	1560	105	-265,1
Ni	1500	108	-398
Co	1500	107	-424,4
Fe	1580	16 (видимий) 110 (на шліфі)	-481

Як показують наведені результати, присутня кореляція між спорідненістю металу до кисню і змочуванням, зокрема, найкраще змочування поверхні TiO_2 продемонстрували алюміній і кремній, що мають найбільшу спорідненість до кисню (тобто енаргії Гіббса утворення оксиду з простих речовин в перерахунку на один атом кисню).

На рис. 3.1 залежність змочування TiO_2 металевими розплавами від спорідненості металу до кисні представлена у вигляді діаграми, на рис. 3.2 наведені фотографії крапель деяких розплавів чистих металів на поверхні TiO_2.

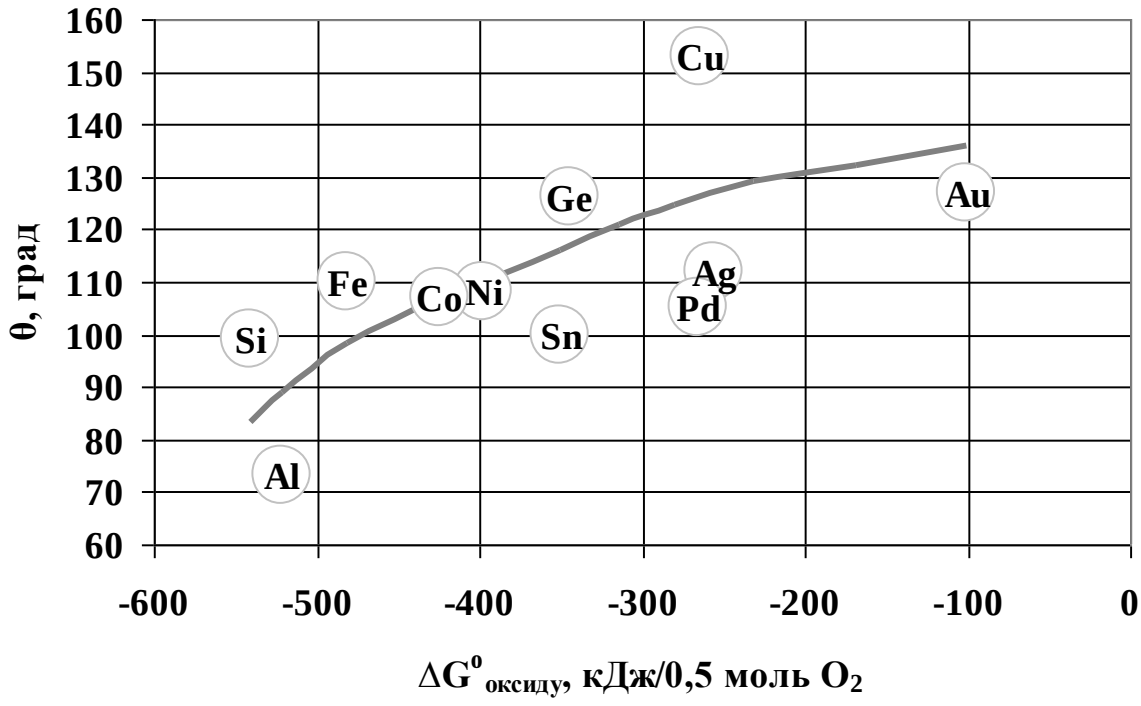


Рис. 3.1. Залежність змочування рутилу металом від спорідненості металу до кисню

Відносно високий крайовий кут змочування TiO_2 рідким кремнієм може бути пояснений утворенням в процесі взаємодії легколетючої фази SiO, випаровування якої перешкоджає формуванню міцного адгезійного зв'язку кремнію з діоксидом титану. Процес може бути описаний реакцією:

$$TiO_2 + xSi = TiO_{2-x} + xSiO\uparrow \quad (3.1)$$

або:

$$TiO_2 + Si = Ti_2O_3 + SiO\uparrow \quad (3.2)$$

Необхідно зазначити, що під час експерименту по змочуванню TiO_2 розплавом чистого кремнію крапля розплаву переміщалася по поверхні твердого оксиду. Це підтверджує, що в системі відбувалася реакція (3.1) або (3.2), оскільки переміщення краплі по поверхні є ознакою утворення летючої фази на міжфазній межі [1]. За допомогою ресурсу [495] була розрахована енергія Гіббса реакції 4.2, вона склала -29,51 кДж/моль, тобто ймовірність протікання цього процесу досить висока.

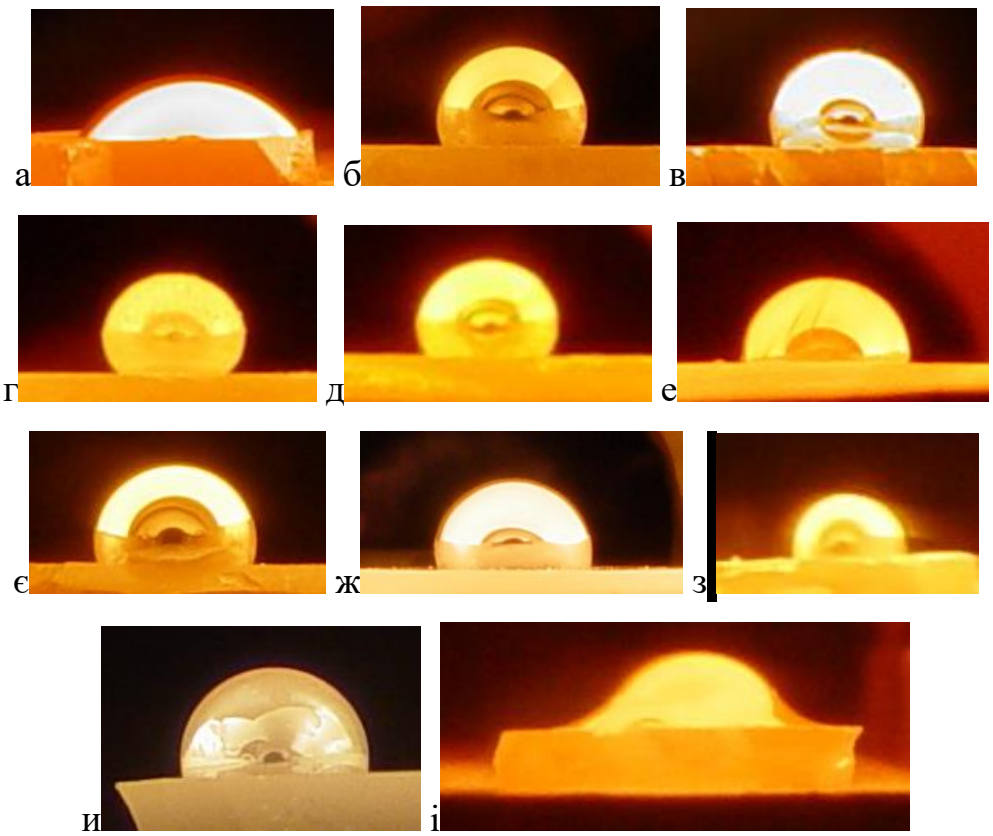


Рис. 3.2. Фотографії крапель розплавів деяких чистих металів на поверхні рутилу: а – алюміній; б – мідь; в – золото; г – срібло; д – германій; е – кремній; є – олово; ж – паладій; з – нікель; и – кобальт; і – залізо

Також важливо зазначити, що в роботі [78] були отримані значно більші крайові кути змочування TiO_2 алюмінієм у вакуумі, близько 90°. Можливо, відмінність в отриманих даних пояснюється тим, що в [78] використовувалася в якості підкладок в експериментах по змочування пористіша кераміка.

Процеси взаємодії діоксиду титану з розплавом алюмінію можуть бути описані реакціями:

$$6TiO_2 + 2Al = 3Ti_2O_3 + Al_2O_3 \quad (3.3)$$

$$3TiO_2 + 13Al = 2Al_2O_3 + Al_3Ti \quad (3.4)$$

За допомогою ресурсу [495] розраховані зміни енергії Гіббса, для реакції (3.3) ΔG^0 = -497,3 кДж/моль, для реакції (3.4) ΔG^0 = -711,1 кДж/моль, отже ймовірність цих реакцій достатньо висока.

Також помітним відхиленням від виявленої тенденції є аномально низький крайовий кут змочування TiO_2 розплавом заліза. Це явище потребувало більш докладних досліджень.

3.1.1. Аномальне змочування рутилу металевими розплавами, що містять залізо

В експериментах по змочуванню рутилу розплавленим залізом метал реагував з TiO_2 дуже інтенсивно, краплі швидко розтікалися по підкладці. Видимий крайовий кут змочування склав 16º, проте форма краплі відрізнялася від сферичної або еліптичної (рис. 3.2, і).

Подібна форма крапель характерна для систем, в яких присутні дві рідкі фази, що по-різному змочують тверду підкладку, як правило, одна не змочує інша змочує.

На рис. 3.3 представлений остиглий зразок після експерименту по змочування рутилу розплавом заліза.

Добре помітно, що залізо інтенсивно взаємодіяло з TiO_2, очевидно мало місце утворення оксидного розплаву (шлаку). З цього зразка було виготовлено шліф, фотографія якого представлена на рис. 3.4.

Рис. 3.3. Дослідний зразок після вивчення змочування рутилу залізом

Рис. 3.4. Шліф дослідного зразка після вивчення змочування рутилу залізом

На поперечному перерізі помітно, що металевий розплав (залізо) справді не змочував рутил, в той час, як присутня в системі друга рідина змочувала. Також слід зазначити, що друга рідина змочувала і розплав заліза, тобто вона може створити перехідний шар, що забезпечує високу міцність зчеплення заліза і рутилу після охолодження зразка. Мікрофотографія цього шліфа представлена на рис. 3.5.

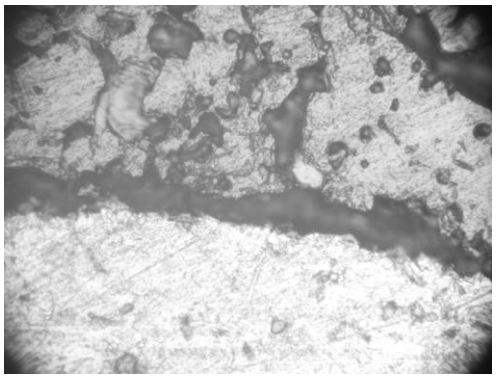


Рис. 3.5. Мікроструктура контактної області TiO_2/залізо (вгорі метал, внизу оксид), ×400

На міжфазній межі помітний перехідний шар, що ймовірно складається з вищезгаданого шлаку.

Щоб перевірити, чи цей ефект характерний тільки для чистого заліза, досліджено змочування TiO_2 розплавами залізо-нікель з вмістом 5, 10 і 50 ат. % заліза, відповідні фотографії розплавлених крапель на поверхні рутилу представлені на рис. 3.6-3.8.

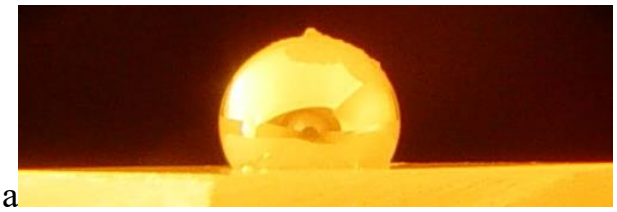
а  б

Рис. 3.6. Змочування рутилу розплавом Ni-5Fe: а – плавлення; б – витримка 12 хв

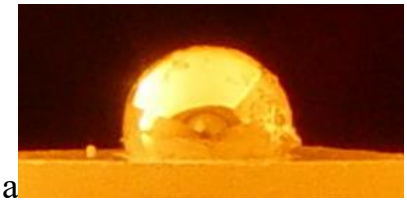
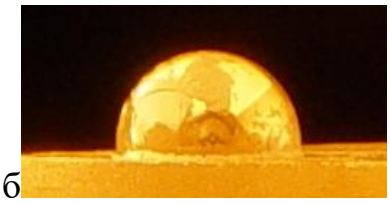
а  б  в

Рис. 3.7. Змочування рутилу розплавом Ni-10Fe: а – плавлення; б – витримка 5 хв; в – витримка 10 хв

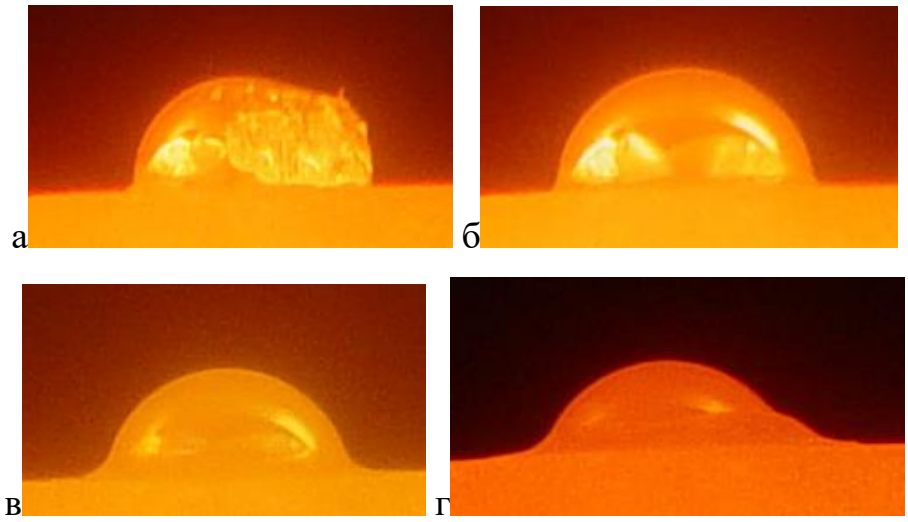


Рис. 3.8. Змочування рутилу розплавом Ni-50Fe:
а – плавлення; б – витримка 2 хв; в – витримка 3 хв; г – витримка 5 хв

Таким чином, формування шлаку характерно не лише для розплаву чистого заліза на поверхні TiO_2, але й для сплавів, що містять залізо навіть в невеликих кількостях.

У випадку чистого заліза формування другої рідкої фази спостерігається безпосередньо при плавленні металу, також, як і в випадку дослідженого сплаву залізо-нікель, температура якого не набагато нижча, ніж у чистого заліза (рис. 3.9, [496]).

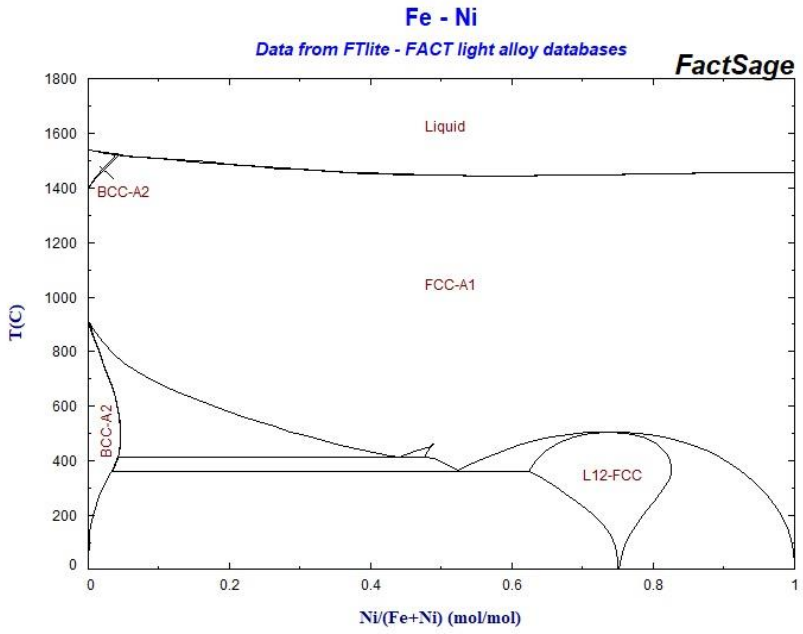


Рис. 3.9. Діаграма стану системи залізо-нікель [496]

Щоб встановити мінімальну температуру, при якій утворюється згадана друга рідина (шлак), було вивчено змочування рутилу розплавом золото-залізо з концентрацією Fe 23 ат. %. Цей склад був обраний оскільки, згідно [497] (рис. 3.10), він відповідає мінімуму кривої ліквідусу на діаграмі стану, тобто забезпечує відносно низьку температуру плавлення при досить високому вмісті заліза.

При плавленні розплав не змочує підкладку з TiO_2, однак подальше нагрівання призвело до утворення другої рідкої фази, поява якої відповідає температурі 1380 °С. Фотографії краплі Au-23Fe на поверхні рутилу представлені на рис. 3.11.

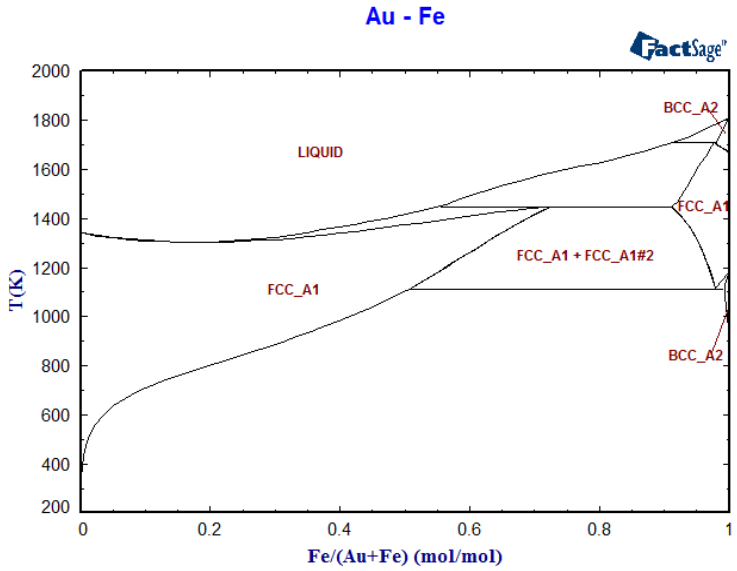


Рис. 3.10. Діаграма стану системи залізо-золото [497]

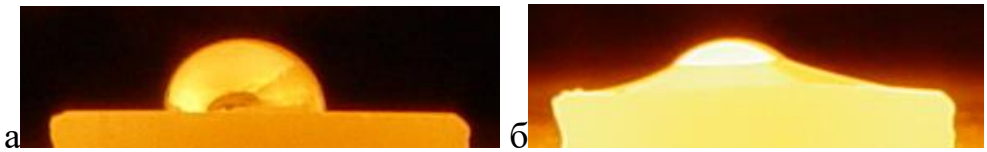


Рис. 3.11. Крапля розплаву Au-23Fe на поверхні рутилу:
а – при 1100 ºС, б – при 1500 ºС

Також досліджено змочування TiO_2 розплавом залізо-титан з вмістом титану 16 ат. %, цей склад відповідає евтектиці з температурою плавлення 1070 °С ([498], рис. 3.12).

Розплав змочує поверхню рутилу, спочатку формування другої фази не спостерігається, однак подальше нагрівання призводить до її появи, яке також зафіксовано при температурі близько 1380 °С. Відповідні фотографії краплі представлені на рис. 3.13.

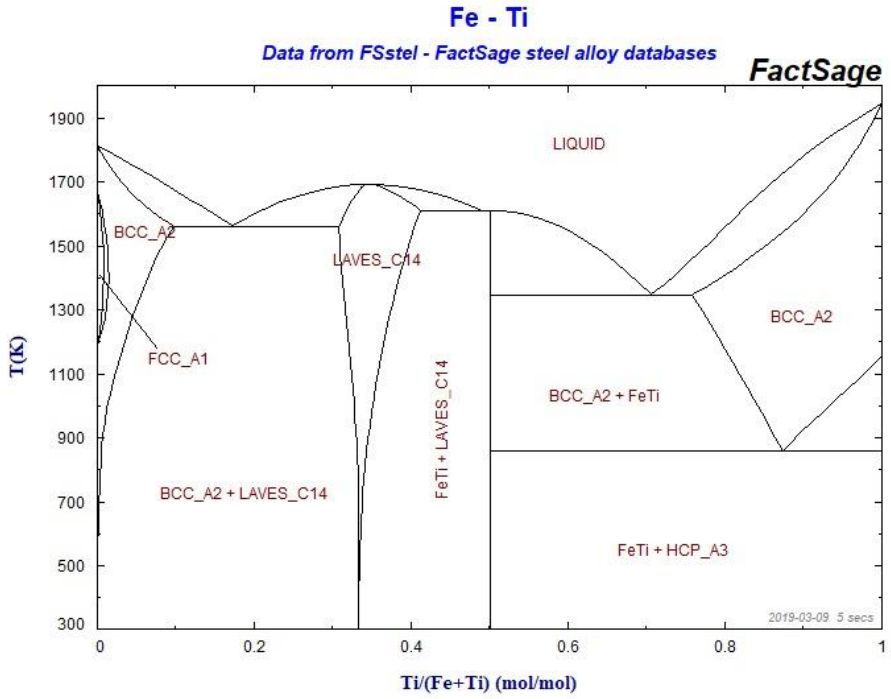


Рис. 3.12. Діаграма стану системи титан-залізо [498]

а б

Рис. 3.13. Крапля розплаву Fe-16Ti на поверхні рутилу: а – 1300 ºС, б – 1380 ºС

Температура 1380 °С, при якій спостерігалося виникнення шлаку в системах, що складаються з TiO_2 і розплаву з залізом, близька до температури плавлення оксиду заліза FeO.

Таким чином, формування другої рідкої фази в цих контактних системах, ймовірно, пов’язано з окисненням металу і подальшим плавленням оксиду, причому можлива взаємодія шлаку з підкладкою.

Після експериментів по змочуванню рутила розплавами заліза, Ni-50Fe і Au-23Fe з холодних зразків були виготовлені шліфи, які досліджувалися методом скануючої електронної мікроскопії. Мікрофотографії відповідних міжфазних областей і розподіл елементів на них представлені на рис. 3.14-3.15. У випадку контактної пари залізо-рутил (рис. 3.14) на міжфазній межі розташована область, в якій в помітних кількостях присутні і залізо, і титан. Розчинення титану в залізі або дифузії заліза в TiO_2 не спостерігається. Для контактної пари Ni-50Fe/TiO_2 (рис. 3.15) також помітно формування області, в якій присутні і залізо, і титан, в той же час нікель відсутній.

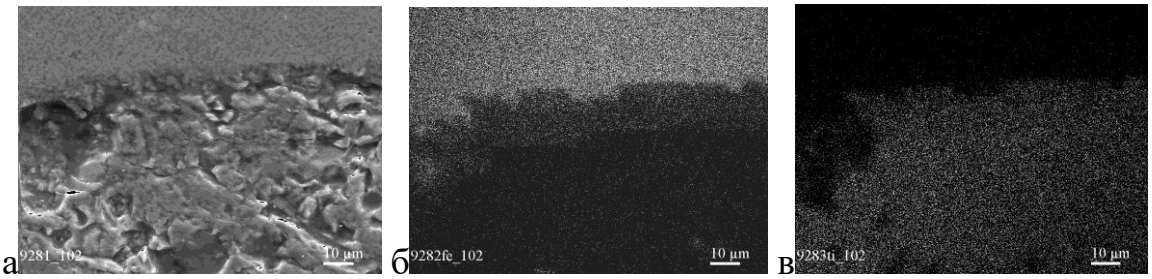


Рис. 3.14. Результати дослідження міжфазної області для краплі заліза, застиглої на TiO_2, методом СЕМ: а – мікроструктура; б – розподіл заліза; в – розподіл титану

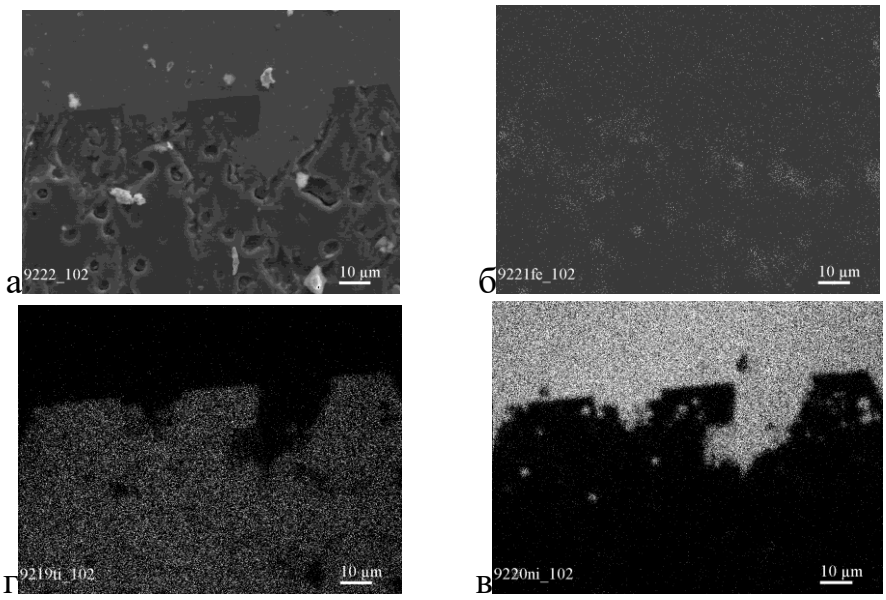


Рис. 3.15. Результати дослідження міжфазної області для краплі Ni-50Fe, застиглої на TiO_2, методом СЕМ: а – мікроструктура; б – розподіл заліза; в – розподіл титану; г – розподіл нікелю

Аналогічні результати, присутність в шлаку значних кількостей заліза і титану, можна спостерігати для краплі Au-28Fe на поверхні рутилу, при цьому титан не розчиняється у самій краплі (рис. 3.16), склад шлаку, ймовірно, аналогічний для бічної поверхні краплі золото-залізо, яка межує з ним, і для перехідної області метал/TiO_2.

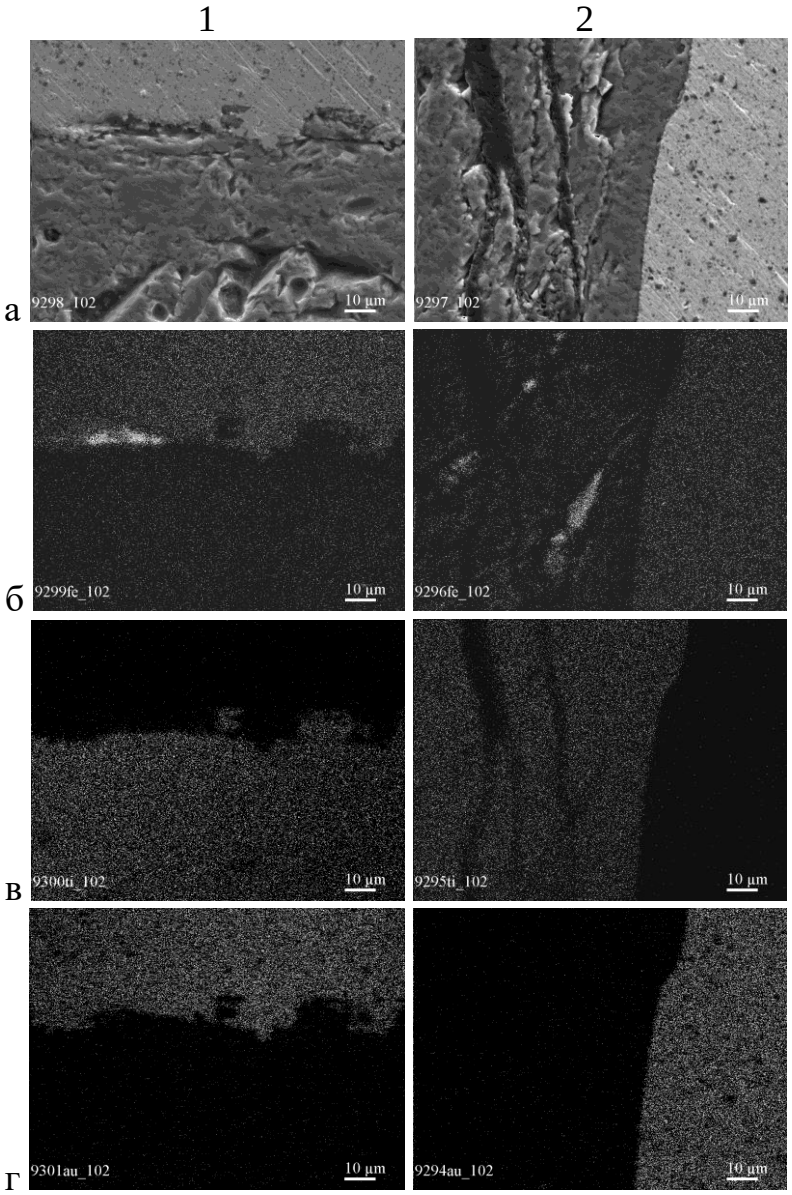


Рис. 3.16. Результати дослідження міжфазної області для краплі Au-28Fe, застиглої на поверхні рутилу, методом скануючої електронної мікроскопії: 1 – підошва краплі; 2 – бокова поверхня краплі Au-28Fe (межа між сплавом золото-залізо і шлаком); а – мікроструктура; б – розподіл заліза; в – розподіл титану; г – розподіл золота

Таким чином, підтверджується припущення про формування шлаку внаслідок взаємодії заліза з TiO_2, при цьому, очевидно, відбувається окиснення заліза киснем з TiO_2, плавлення сформованого оксиду, що і є основою для утворення другої рідкої фази.

Щоб визначити склад фаз, утвореної при взаємодії заліза з TiO_2, був виготовлений спеціальний зразок: порошок TiO_2 змішали з порошком заліза в співвідношенні 30 мол. % Fe, отриману суміш відпресували при 400 МПа, відпресований зразок відпалили в вакуумі при 1580 °С протягом 5 хв, після чого досліджували рентгенографічним методом. Результати представлені на рис. 3.17.

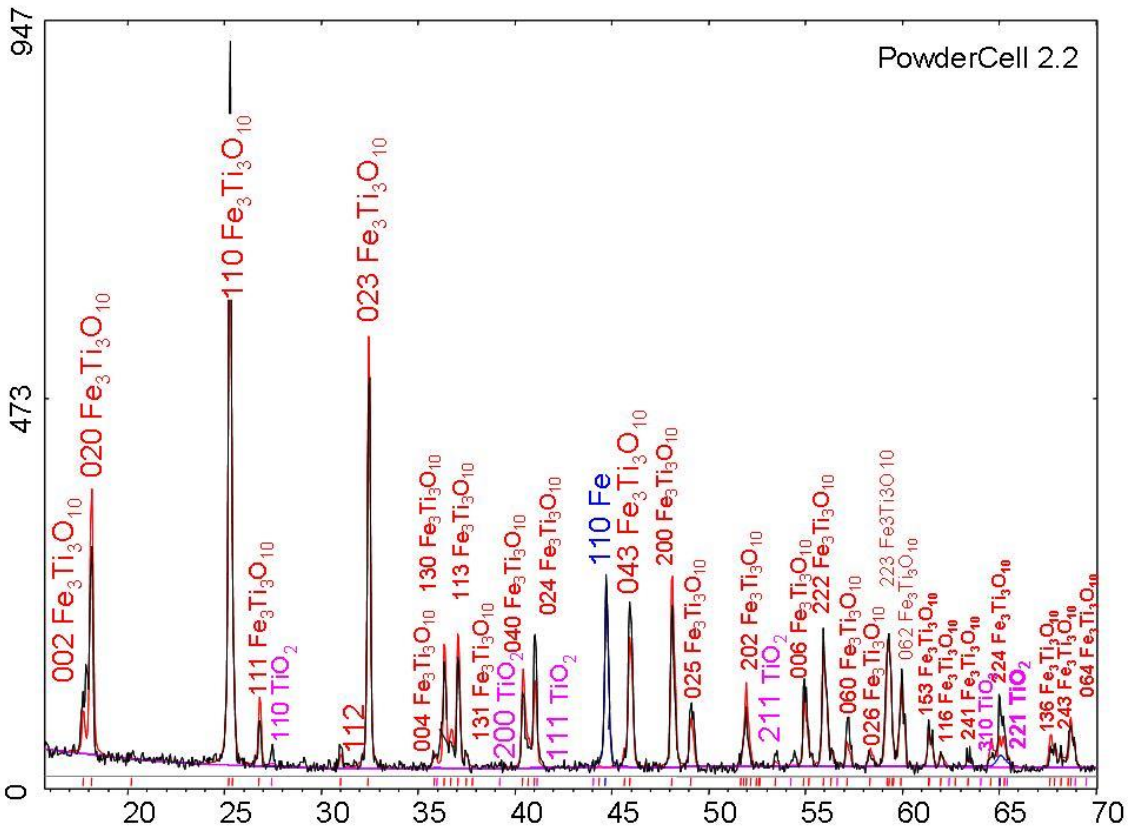


Рис. 3.17. Дифрактограма зразка TiO_2-30Fe, відпресованого з суміші порошків і відпаленого у вакуумі при 1580 °С протягом 5 хв

Таким чином, після взаємодії розплаву заліза з TiO_2 в системі присутні наступні фази: залізо, рутил і псевдобрукіт ($Fe_3Ti_3O_{10}$ або Fe_2TiO_5•$FeTi_2O_5$),

який утворюється при взаємодії оксиду заліза і діоксиду титану з дефіцитом кисню, існування брукіта в системі Fe-Ti-O відповідає області з високим вмістом титану [499] (рис. 3.18).

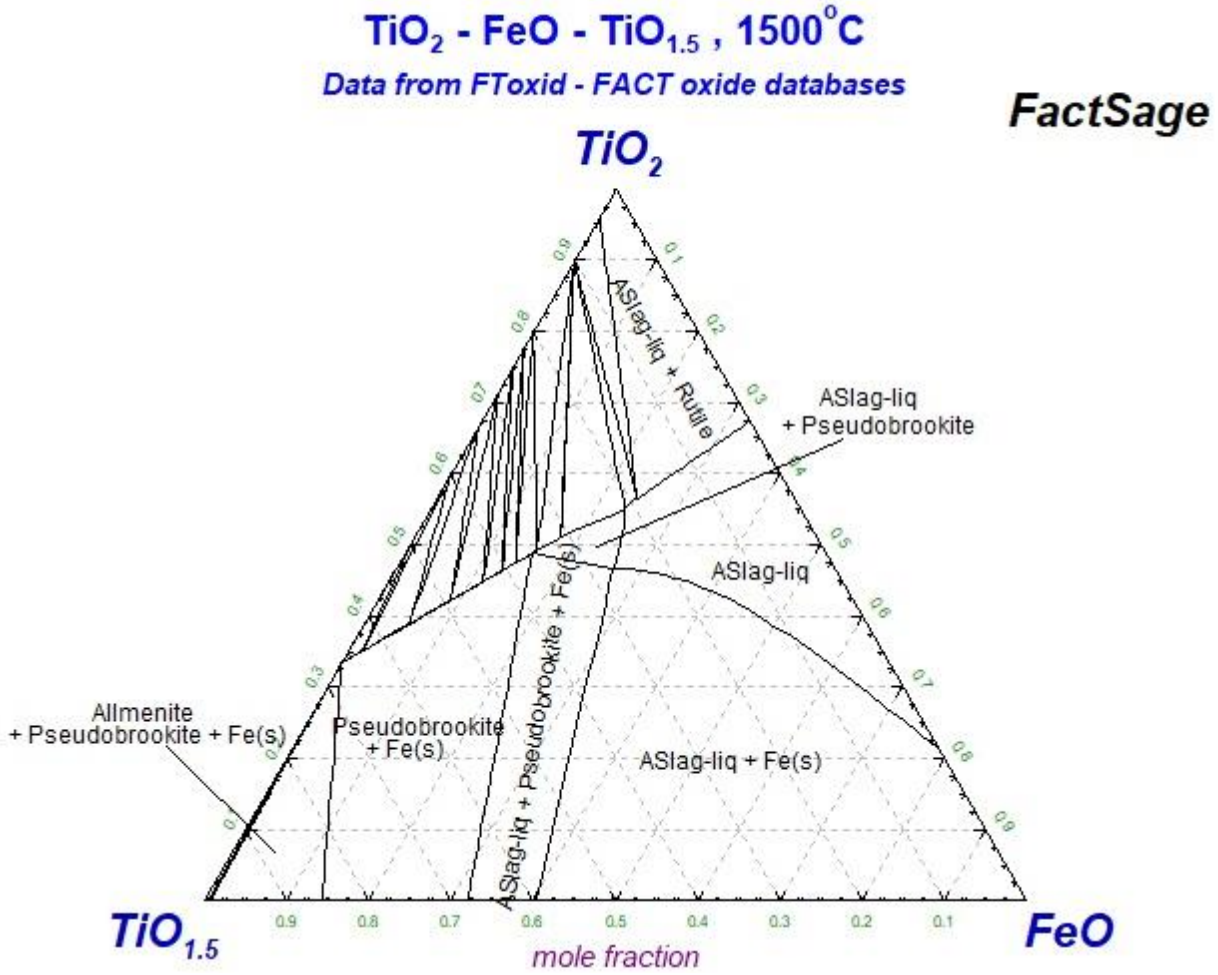


Рис. 3.18. Діаграма стану системи залізо-титан-кисень для окиснених фаз [499]

Тоді взаємодію в системі залізо-рутил можна описати таким чином: залізо окиснюється киснем з підкладки з утворенням нестехіометричної фази TiO_{2-x}, сформований оксид заліза розчиняє нестехіометричну підкладку, що полегшується наявністю евтектики $FeO\text{-}TiO_2$ (рис. 3.19 [500]). Псевдобрукіт, ймовірно, формується з утвореного оксидного розплаву в процесі охолодження.

Процес може бути описаний реакцією:

$$3x\mathrm{Fe} + (10+3x)\times\mathrm{TiO_2} = x\mathrm{Fe_3Ti_3O_{10}} + 10\mathrm{TiO_{2-x}} \qquad (3.5)$$

Можна зазначити кореляцію між взаємодією розплавів, що містять залізо, з TiO_2 і процесами SMSI [101], які спостерігаються для контакту TiO_2 з мікрочастинками перехідних металів, в тому числі заліза, де також має місце інтенсивна взаємодія з формуванням сполук TiO_x.

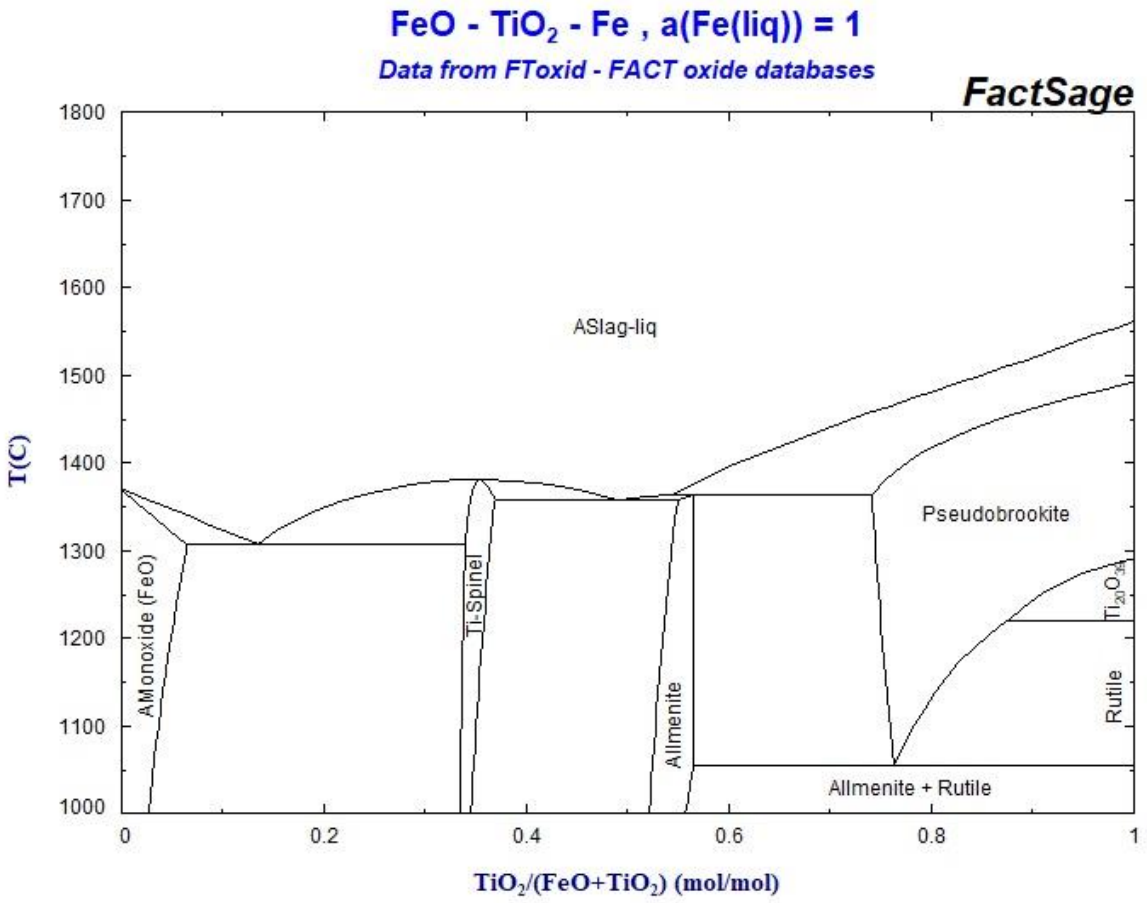


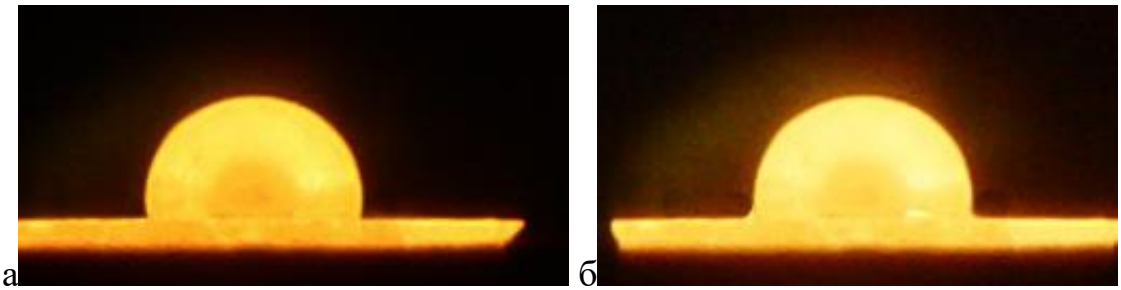
Рис. 3.19. Діаграма стану системи FeO-TiO_2 в присутності неокисненого заліза [500]

3.1.2. Змочування TiO_2 розплавом кобальту при високих температурах

Оскільки взаємодія заліза з TiO_2 призводить до утворення в системі другої рідини при температурі плавлення FeO, аналогічні явища можливі для інших систем, зокрема, Co-TiO_2. Було проведено окремий експеримент по змочування TiO_2 розплавом кобальту з нагріванням вище 1800 °C, оскільки

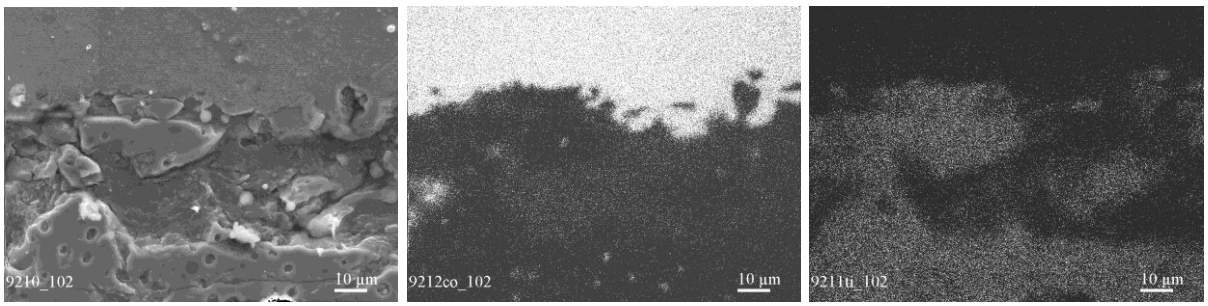
температура плавлення оксиду кобальту CoO складає 1817 °С. При температурі 1820 °С дійсно з’явилася друга рідка фаза, як і в випадку заліза, фотографії краплі представлені на рис. 3.20.

З застиглих крапель були виготовлені шліфи, які досліджували методом скануючої електронної мікроскопії. Результати представлені на рис. 3.21, очевидно, що в міжфазній області після охолодження зразка присутні дві фази, одна збагачена титаном, інша містить в значних кількостях і титан, і кобальт. Цілком ймовірно, перша фаза являє собою TiO_2, а друга одну з потрійних сполук системи кобальт-титан-кисень, таких як $CoTiO_3$ або Co_2TiO_4, що існують в системі CoO-TiO_2 [501]. Отже кобальт взаємодіє з TiO_2 аналогічно до заліза, тобто окиснюється, і утворений оксид розчиняє підкладку.



а б

Рис. 3.20. Крапля кобальту на поверхні рутилу: а – 1600 ºС; б – 1820 ºС



а б в

Рис. 3.21 Результати дослідження міжфазної області для краплі кобальту, застиглої на поверхні рутилу, методом скануючої електронної мікроскопії: а – мікроструктура; б – розподіл кобальту; в – розподіл титану

3.2. Змочування і контактна взаємодія в системах, що складаються з TiO_2 і активного металевого розплаву

Спочатку було вивчено змочування монокристалічного TiO_2 розплавами системи мідь-срібло-титан, оскільки подібні дослідження досі не проводилися, в той же час, ця система широко використовується для паяння керамічних матеріалів [1]. Як розчинник для активної добавки використовувався приготований переплавленням в вакуумі сплав Ag-39Cu, цей склад відповідає евтектичному (рис. 3.22 [502]), концентрація титану варіювалася від 0 до 20 ат. %. Експерименти проводили за методом лежачої краплі з приготуванням активного розплаву в процесі нагрівання з наважок титану і сплаву срібло-мідь. Температура експериментів складала 1000 °С.

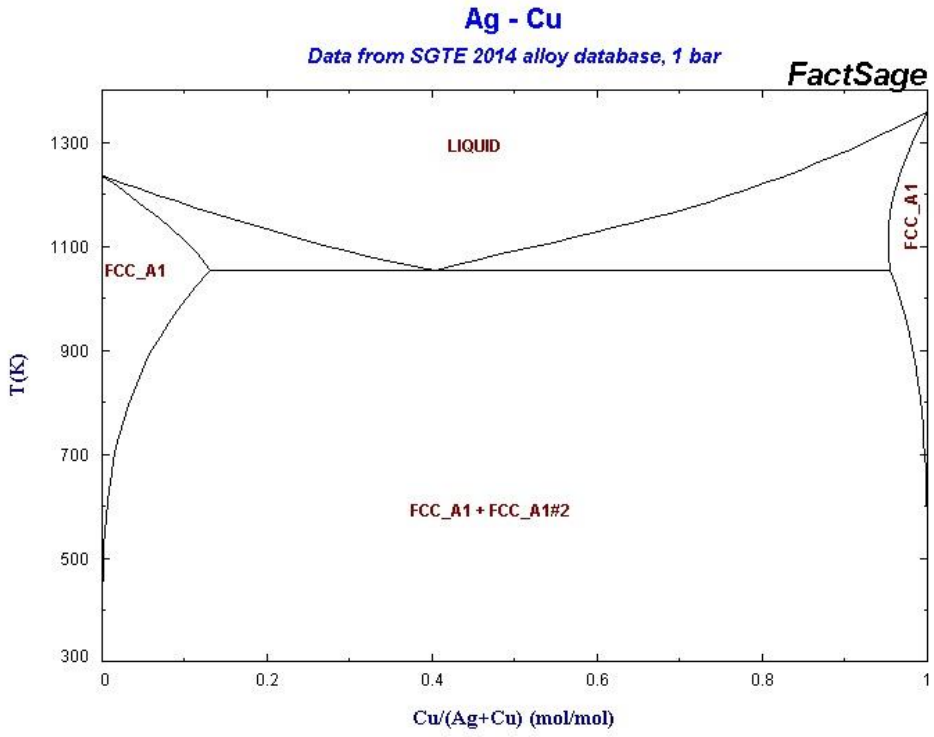


Рис. 3.22. Діаграма стану системи мідь-срібло [502]

Результати експериментів по змочування рутила сплавами срібло-мідь-титан представлені на рис. 3.23 у вигляді графіка залежності крайового кута змочування від концентрації титану в розплаві.

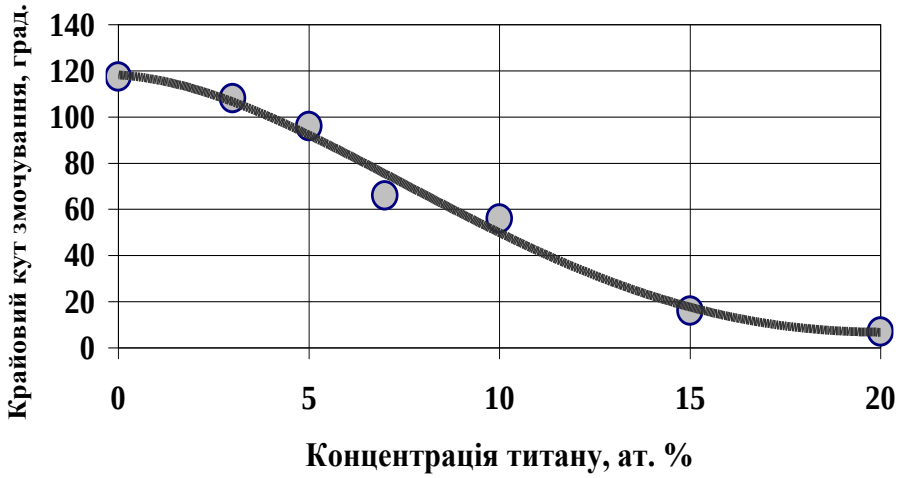


Рис. 3.23. Змочування TiO_2-кераміки розплавом срібло-мідь-титан

На рис. 3.24 представлена фотографія краплі розплаву Ag-39Cu з додаванням 20 ат. % титану на поверхні TiO_2-кераміки.

Таким чином, додавання титану сприяє поліпшенню змочування, можуть бути досягнуті крайові кути змочування менше 40°. Такого змочування достатньо для паяння кераміки, проте також необхідно зазначити, що застиглі краплі трималися на поверхні TiO_2 дуже неміцно через формування в міжфазній області розвиненого пухкого перехідного шару темно-фіолетового кольору.

Рис. 3.24. Крапля (Ag-39Cu)-20Ti на поверхні TiO_2

Щоб дослідити процеси на межі розплаву мідь-срібло-титан і TiO_2 був виготовлений шліф зразка монокристалічного TiO_2 із застиглою на його поверхні краплею сплаву мідь-срібло-титан, концентрація титану в сплаві складала 20 ат. %. Шліф досліджений методами скануючої електронної мікроскопії. Мікрофотографія шліфа і розподіл елементів — срібла, міді і титану — поблизу міжфазної області за даними досліджень характеристичного випромінювання представлені на рис. 3.25.

З представлених зображень можна зробити висновок, що на міжфазній межі формується складний перехідний шар, який, очевидно, і забезпечує змочування в системі. Також слід зазначити, що в цьому шарі вміст титану вище, ніж в рутилі або застиглій краплі (рис. 3.25, г).

Оскільки діоксид титану здатний, як і багато інших оксидів перехідних металів, втрачати кисень з утворенням нестехіометричних фаз (TiO_{2-x}), взаємодія з активним металевим розплавом відбувається аналогічно титанату барію [503] або діоксиду цирконію [504], процеси на міжфазній межі можна записати наступними рівняннями реакцій:

$$TiO_2 + xTi = TiO_{2-x} + xTiO \quad (3.6)$$

$$TiO_2 + xTi = TiO_{2-1,5x} + 0,5xTi_2O_3 \quad (3.7)$$

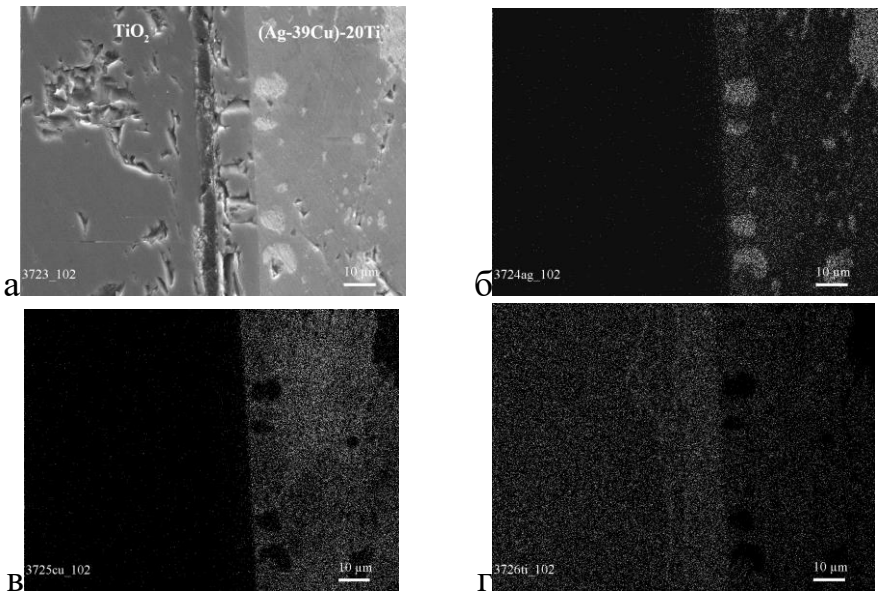


Рис. 3.25. Результати дослідження міжфазної області для краплі (Ag-39Cu)-20Ti, застиглої на поверхні TiO_2, методом скануючої електронної мікроскопії: а – мікроструктура; б – розподіл срібла; в – розподіл міді; г – розподіл титану

У той же час, можливі інші реакції:

$$TiO_2 + Ti = 2TiO \quad (3.8)$$

$$3TiO_2 + Ti = 2Ti_2O_3 \quad (3.9)$$

За допомогою ресурсу [495] були проведені термодинамічні розрахунки. Для реакції (3.8) питома енергія Гіббса при 1000 ºС склала -129,684 кДж/моль, для реакції (3.9) — -193,781 кДж/моль, тобто термодинамічна ймовірність цих реакцій досить висока, і вони можуть забезпечувати змочування.

Таким чином, підвищеному вмісту титану поблизу міжфазної поверхні можна запропонувати два пояснення: або титан з розплаву адсорбується на оксиді, або TiO_2 відновлюється до Ti_2O_3 чи TiO. Цілком ймовірно, мають місце обидва процеси — і адсорбція титану з окисненням його до Ti_2O_3 і TiO, і відновлення TiO_2 до нижчих оксидів титану.

Досліджено змочування TiO_2-кераміки стандартним припоєм Cu-Sn-Pb-Ti, крайовий кут змочування склав 27°, проте крапля легко відокремилася від кераміки через формування рихлого перехідного шару.

Також вивчено змочування TiO_2-кераміки розплавом Ag-39Cu з додаванням 20 ат. % цирконію, фотографія краплі при 1000 °С представлена на рис. 3.26. Крайовий кут змочування склав 115°, можна зробити висновок, що додавання цирконію не впливає на змочування TiO_2 металевими розплавами. Проте взаємодія в системі мала місце, оскільки крапля після експерименту легко відокремилася від поверхні кераміки, і було помітно, що під нею сформувався пухкий перехідний шар. Ймовірно, розтікання краплі не відбувалося через окиснення цирконію киснем, що виділяється з TiO_2 при нагріванні, і формуванням на поверхні розплаву плівки з окисненого цирконію.

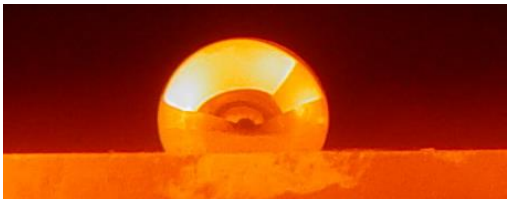


Рис. 3.26. Крапля (Ag-39Cu)-20Zr на поверхні TiO_2-кераміки

Від шару оксидів на поверхні краплі (так званої «шкури») можна позбутися введенням в розплав великої кількості активних компонентів, чим досягається розкислення і гомогенізація розплаву [1]. Був проведений

експеримент по змочуванню TiO_2-кераміки розплавом мідь-цирконій, що містить 54,3 ат. % Zr, цей склад відповідає евтектичному (рис. 3.27 [505]). Фотографія краплі цього розплаву на поверхні TiO_2 при температурі експерименту представлена на рис. 3.28.

Крапля Cu-54,3Zr змочила TiO_2 з досить низьким крайовим кутом, проте в міжфазній області сформувався розвинутий рихлий перехідний шар, який був помітний навіть під час експерименту (рис. 3.28). Застигла крапля самовільно відокремилася від підкладки по реакційному шару, який мав темно-фіолетовий кольор, характерний для Ti_2O_3. Цілком ймовірно, цирконій відновлював TiO_2 до Ti_2O_3, можливі реакції описуються рівняннями:

$$4TiO_2 + Zr = ZrO_2 + 2Ti_2O_3 \quad (3.10)$$

$$2TiO_2 + Zr = ZrO_2 + 2TiO \quad (3.11)$$

$$TiO_2 + Zr = ZrO_2 + Ti \quad (3.12)$$

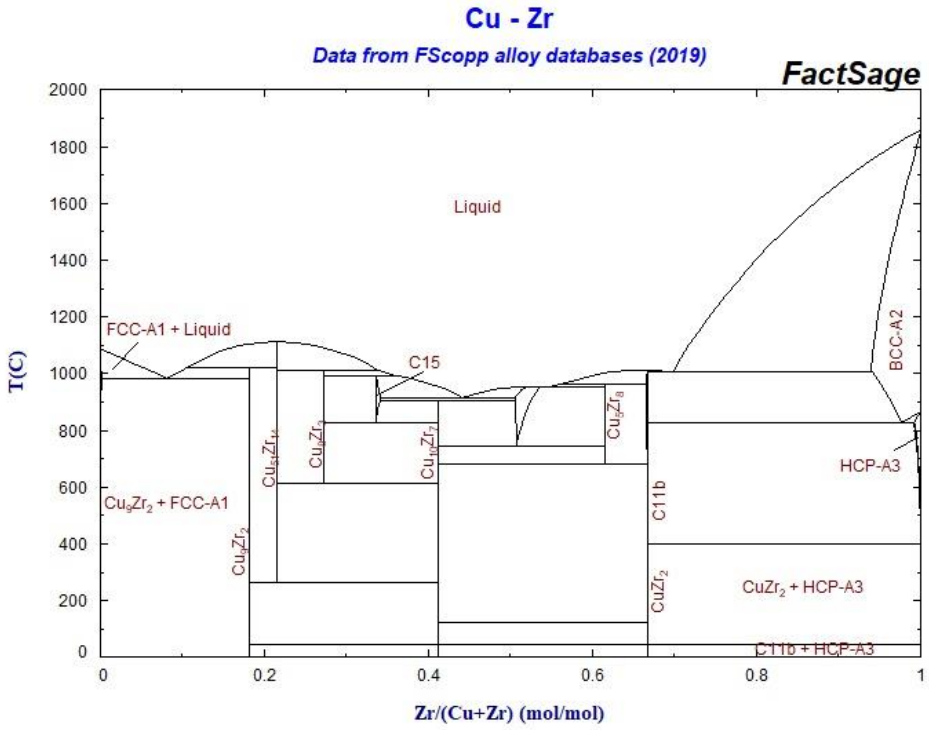


Рис. 3.27. Діаграма стану системи мідь-цирконій [505]

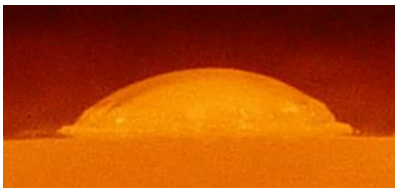


Рис. 3.28. Крапля Cu-54,3Zr на поверхні TiO_2-кераміки, 1000 °C

За допомогою ресурсу [495] були розраховані зміни енергії Гіббса при температурі експерименту, для реакції (3.10) вона склала -340,62 кДж/моль, для реакції (3.11) -270,99 кДж/моль, для реакції (3.12) -286,61 кДж/моль. Таким чином, можливі всі зазначені реакції взаємодії, однак рентгенографічні дослідження підошви відділеної від TiO_2 застиглої краплі показали, що в перехідному шарі присутній у великих кількостях Ti_2O_3.

Оскільки сплави, що містять титан або цирконій, дуже інтенсивно взаємодіють з TiO_2 з утворенням рихлих і нетривких перехідних шарів, що може погіршити властивості паяних з'єднань при використанні цих сплавів в якості припоїв, для поліпшення змочування TiO_2 інертними розплавами були випробувані добавки ванадію і ніобію. В якості основ для припою були використані нікель і сплав міді з 20 ат. % нікелю, приготований переплавкою в вакуумі з наважок металів-компонентів в корундовому тиглі. Присутність нікелю в міді мала підвищити розчинність в ній ванадію і ніобію. Були проведені досліди по змочування TiO_2-кераміки розплавами систем Ni-V і Ni-Nb, при температурі 1450 °C, Cu-Ni-V і Cu-Ni-Nb при температурі 1200 °C. Результати представлені на рис. 3.29 і рис. 3.30. Як видно з представлених графіків, були досягнуті досить низькі крайові кути змочування кераміки, тобто додавання ніобію і ванадію до інертних розплавів сприяє підвищенню їх адгезії до поверхні TiO_2.

Слід зазначити, що розтікання розплавів нікель-ванадій і нікель-ніобій по поверхні TiO_2 починалося при контакті з поверхнею оксиду рідкої фази, яка з'являлася до досягнення температури експерименту (1450 °C), тобто відбувалося відповідно діаграмами стану нікель-ванадій і нікель-ніобій, на яких присутні відносно низькотемпературні евтектики (рис. 3.31 [506, 507]).

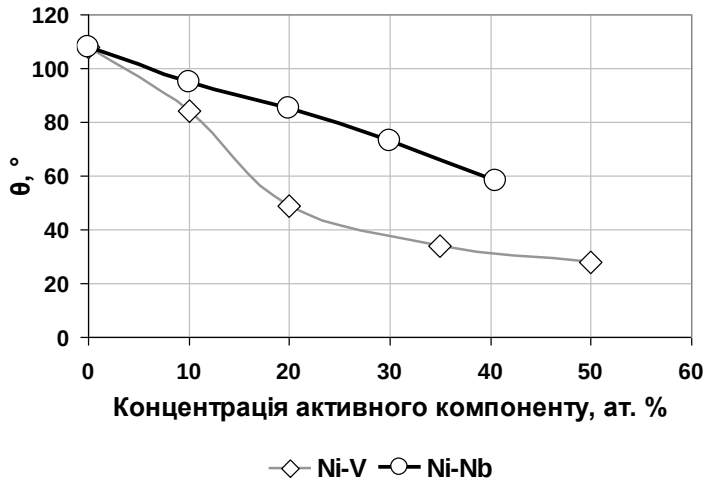


Рис. 3.29. Змочування TiO_2-кераміки сплавами систем Ni-V і Ni-Nb

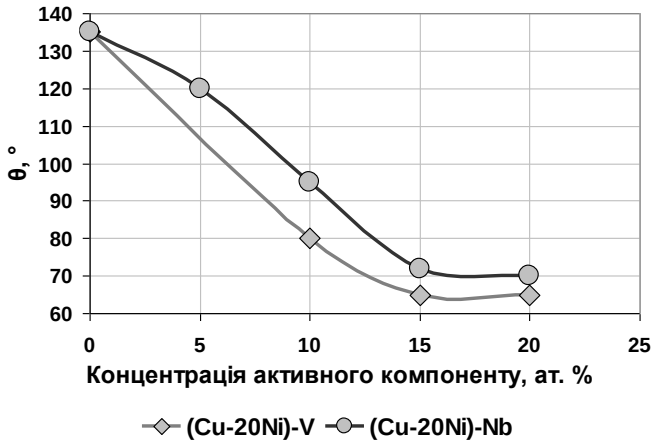
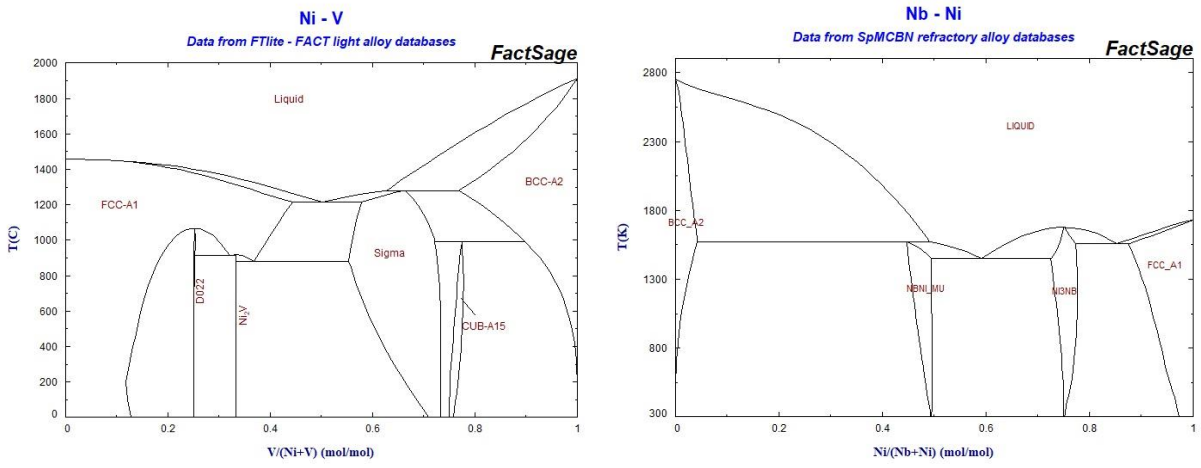


Рис. 3.30. Змочування TiO_2-кераміки сплавами систем Cu-Ni-V і Cu-Ni-Nb



а б

Рис. 3.31. Діаграми стану нікель-ванадій [506] і ніобій-нікель [507]: а – Ni-V, б – Nb-Ni

З застиглих на поверхні TiO_2 крапель були виготовлені шліфи, на рис. 3.32 представлені мікрофотографії перехідних областей для крапель Ni-50V, Ni-40Nb, (Cu-20Ni)-20V, (Cu-20Ni)-20Nb.

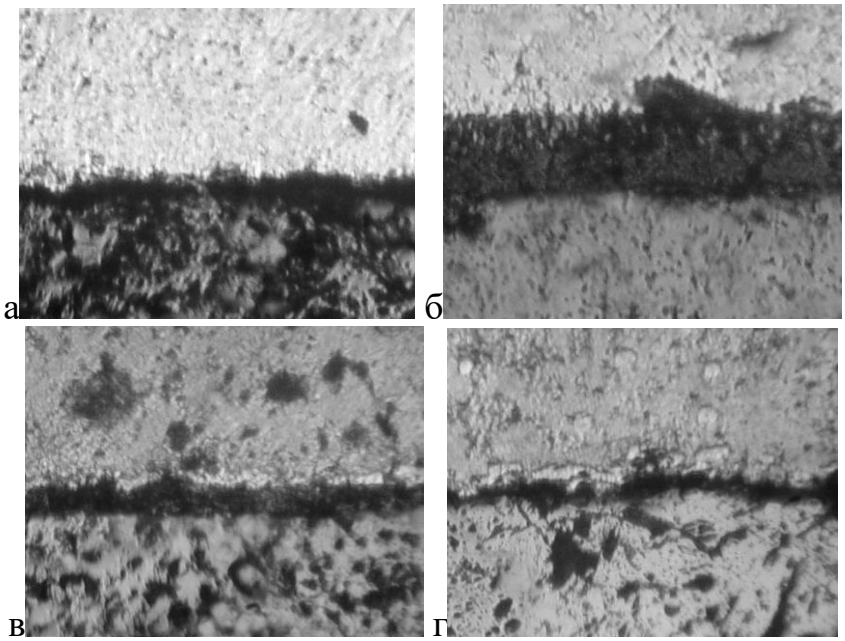
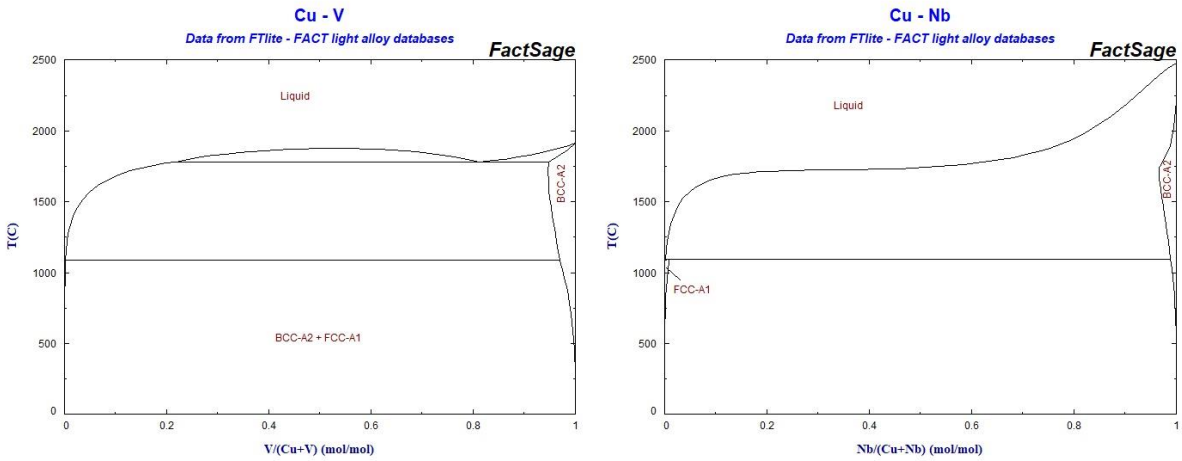


Рис. 3.32 Мікроструктури міжфазних областей для крапель, застиглих на TiO_2 (×250): а – Ni-50V; б – Ni-40Nb; в – (Cu-20Ni) 20V; г – (Cu-20Ni)-20Nb

Помітно формування перехідних шарів в області контакту, також можна зазначити ознаки розшарування для сплавів мідь-нікель-ванадій і мідь-нікель-ніобій — крім темного реакційного шару між оксидом і металевою краплею присутній світліший шар. Ймовірно, оскільки ніобій і ванадій слабо розчиняються в міді (рис. 3.33 [508, 509]), розплав може розділитися на дві фази, збагачену міддю і збагачену активною добавкою, друга фаза розтікається по поверхні TiO_2 і забезпечує адгезію за рахунок підвищеної концентрації ванадію або ніобію в розплаві.

Були змішані порошки TiO_2 з нікелем і ванадієм і TiO_2 з нікелем і ніобієм, суміші відпресовані і відпалені в вакуумі при 1500 °С, отримані зразки досліджені рентгеноструктурним методом. Однак рентгенограми важко інтерпретувати через присутність на них дуже великої кількості піків.



а б

Рис. 3.33 Діаграми стану мідь-ванадій [508] і мідь-ніобій [509]: а – Cu-V; б – Cu-Nb

Можна припустити, що в досліджуваних контактних парах відбувалися такі реакції:

$$2TiO_2 + V = VO + Ti_2O_3 \quad (3.13)$$

$$6TiO_2 + 2V = V_2O_3 + 3Ti_2O_3 \quad (3.14)$$

$$TiO_2 + V = TiO + VO \quad (3.15)$$

$$TiO_2 + 2V = 3TiO + V_2O_3 \quad (3.16)$$

$$2TiO_2 + Nb = Ti_2O_3 + NbO \quad (3.17)$$

$$4TiO_2 + Nb = 2Ti_2O_3 + NbO_2 \quad (3.18)$$

$$TiO_2 + Nb = TiO + NbO \quad (3.19)$$

$$2TiO_2 + Nb = 2TiO + NbO_2 \quad (3.20)$$

Оскільки в досліджуваних системах присутні не лише TiO_2 і активні елементи, але і метал-розчинник (нікель або сплав мідь-нікель), очевидно, слід враховувати можливість відновлення TiO_2 до титану і його подальшу взаємодію з компонентами розчинника, зокрема, утворення інтерметалідів системи нікель-титан по реакціях:

$$TiO_2 + 2V + Ni = 2VO + NiTi \quad (3.21)$$

$$TiO_2 + 2V + 3Ni = 2VO + Ni_3Ti \quad (3.22)$$

$$TiO_2 + 2Nb + Ni = 2NbO + NiTi \quad (3.23)$$

$$TiO_2 + 2Nb + 3Ni = 2NbO + Ni_3Ti \quad (3.24)$$

За допомогою ресурсу [495] були розраховані зміни енергій Гіббса для даних реакцій, результати розрахунків представлені на рис. 3.34 і 3.35 у вигляді графіків залежностей зміни енергій Гіббса реакцій (в перерахунку на 1 моль кисню) від температури.

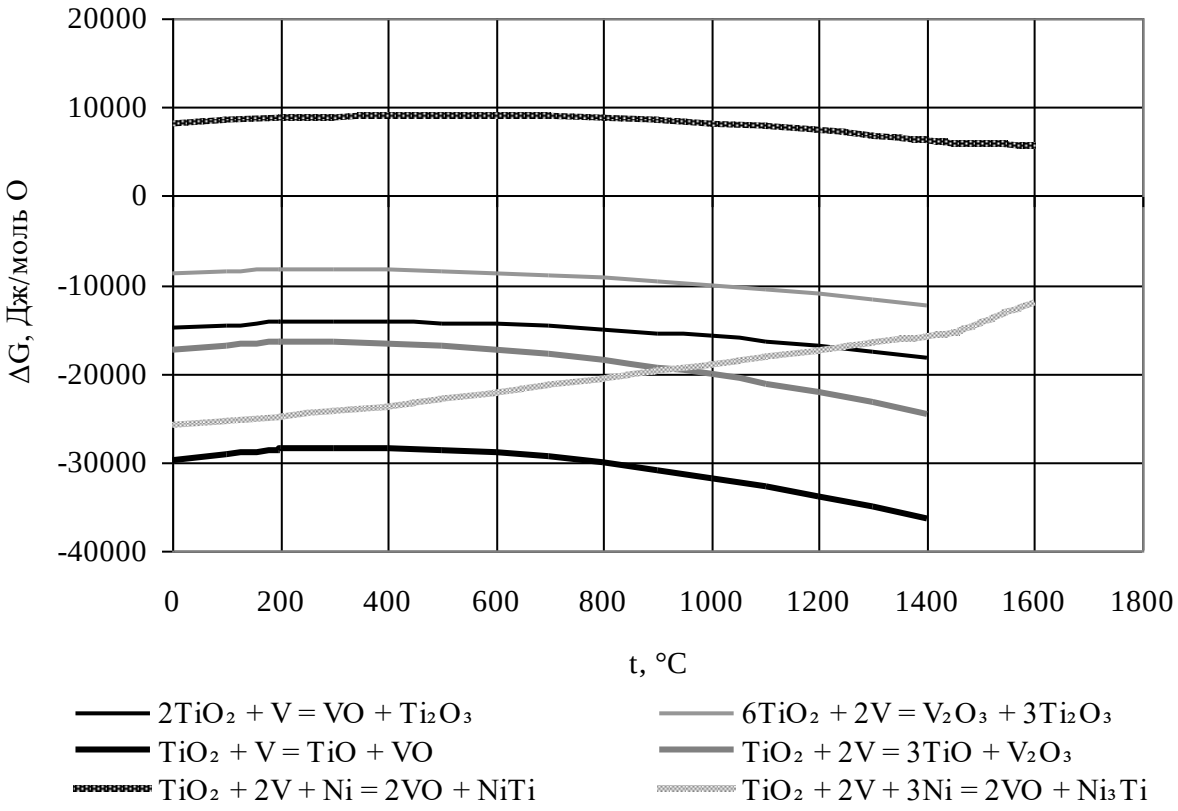


Рис. 3.34. Зміни енергії Гіббса для реакцій, можливих при контакті розплаву, що містить ванадій, з TiO_2

Таким чином, з реакцій (3.13)-(3.24) малоймовірними в умовах експериментів є лише реакції (3.20), (3.21) і (3.23). Можливо, складні для інтерпретації результати рентгенографічних досліджень пояснюються великою

кількістю фаз, що утворюються в результаті взаємодії в досліджуваних системах.

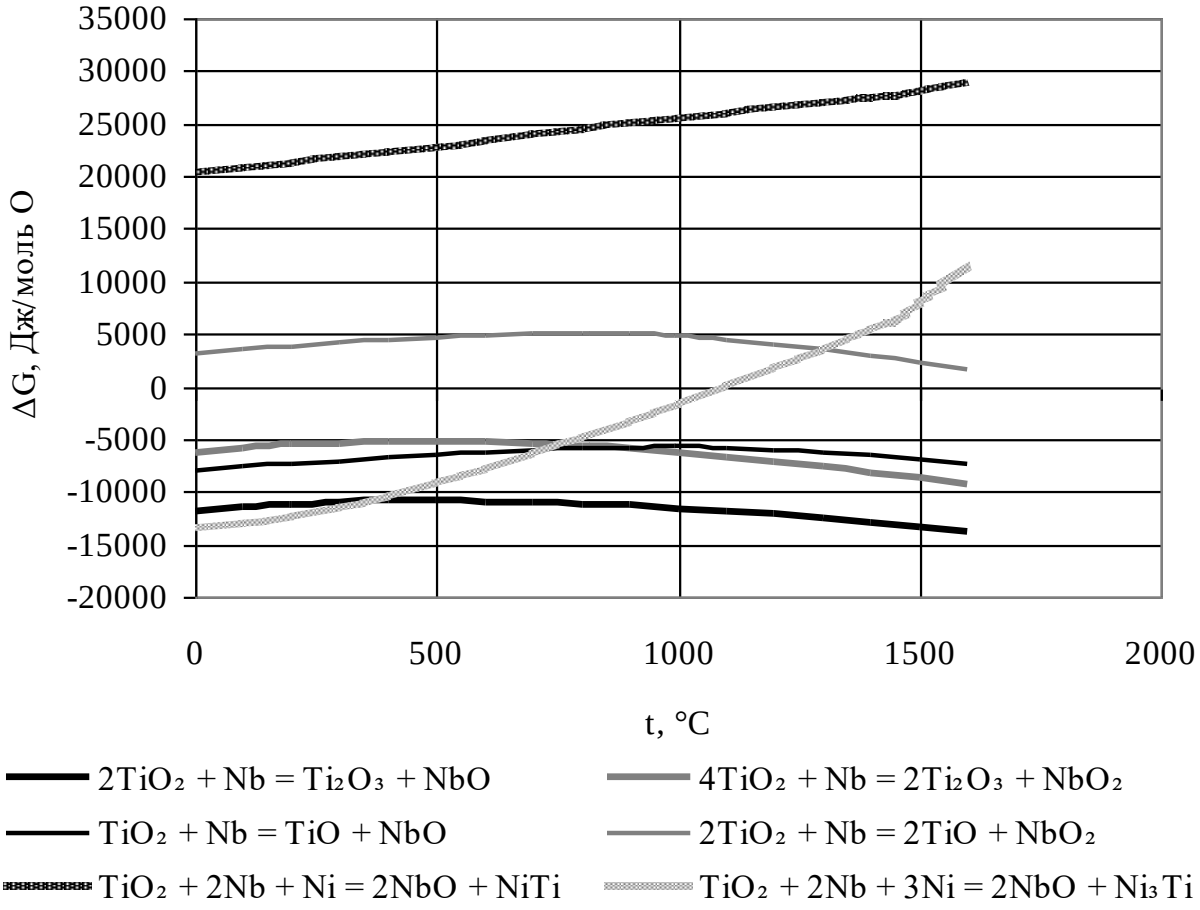


Рис. 3.35. Зміни енергії Гіббса для реакцій, можливих при контакті розплаву, що містить ніобій, з TiO_2

3.3. Паяння TiO_2-кераміки

Спочатку для паяння TiO_2-кераміки до самої себе і до сталі були випробувані стандартні припої Ag-Cu-Ti і Cu-Sn-Pb-Ti у вигляді сумішей порошків відповідних металів. Однак міцність отриманих паяних з’єднань була дуже невисокою, зразки легко руйнувалися через формування рихлого перехідного шару продуктів взаємодії припою з TiO_2.

В описаних вище експериментах по змочування TiO_2 металевими розплавами, що містять ванадій і ніобій, застиглі краплі трималися на поверхні кераміки міцно, крім того, досягнуті крайові кути змочування є достатніми для використання цих сплавів в якості припоїв. Тому для паяння TiO_2-кераміки були випробувані сплави нікель-ванадій, нікель-ніобій, мідь-нікель-ванадій, мідь-нікель-ніобій.

Щоб звузити інтервали плавлення припоїв, склади сплавів нікелю з ванадієм або ніобієм відповідали евтектичним: 50 ат. % V або 40,5 ат. Nb відповідно (рис. 3.29). Також використовувалися припої на основі сплаву міді з 20 ат. % нікелю і з додаванням 15 ат. % ванадію або ніобію, оскільки в описаних вище експериментах по змочуванню для цих складів були отримані достатньо низькі крайові кути, а застиглі краплі міцно трималися на поверхні кераміики. Припої готували накладенням фольги нікелю або Cu-20Ni на фольгу ванадію або ніобію розрахованої товщини. Фольги виготовили прокатуванням відповідних металів та сплаву мідь-нікель на вальцях, співвідношення компонентів контролювали зважуванням фольги. Для припоїв нікель-ванадій і нікель-ніобій температура паяння становила 1450 °С, для припоїв мідь-нікель-ванадій і мідь-нікель-ніобій — 1200 °С, витримка 5 хв.

Було виготовлено з’єднання кераміка/кераміка, крім того, випробуваний контактно-реактивний метод паяння, коли між TiO_2-керамікою і ніобієм розташовували фольгу нікелю, збірку нагрівали в вакуумі при 1450 °С, в цих умовах відповідно до діаграми стану нікель-ніобій (рис. 3.31, б) утворювався розплав, що містив 55 ат. % ніобію, а отже, згідно результатів експериментів по змочуванню, мав забезпечити адгезію до TiO_2. Розтікання розплаву по кераміці дійсно відбулося.

Була виміряна міцність отриманих паяних зразків на зсув, результати представлені в таблиці 3.2. Руйнування відбувалося переважно по перехідному шару кераміка/метал, для найбільш міцних зразків частково по кераміці, частково по перехідному шару.

Таблиця 3.2.

Міцність на зсув паяних з'єднань TiO_2-кераміки, отриманих за допомогою припоїв, що містять ванадій або ніобій в якості активних добавок

Схема з'єднання	Температура, °С	Міцність на зсув, МПа		
		мінімальна	максимальна	середня
TiO_2/Ni-50V/TiO_2	1450	100	112	105
TiO_2/Ni-40,5Nb/TiO_2	1450	85	120	103
TiO_2/Ni-Nb/Nb	1450	86	99	91
TiO_2/(Cu-20Ni)-15V/TiO_2	1200	101	120	110
TiO_2/(Cu-20Ni)-15Nb/TiO_2	1200	95	110	104

На рис. 3.36 і рис. 3.37 представлені графіки Вейбулла для міцності паяних з'єднань кераміки TiO_2 при зсуві.

Виготовлений шліф паяного з'єднання TiO_2-кераміки з ніобієм, отриманого контактно-реактивним способом через нікель, мікрофотографія області контакту TiO_2 з припоєм представлена на рис. 3.38. Можна зазначити формування вираженого перехідного шару та інтенсивне розчинення TiO_2 в припої.

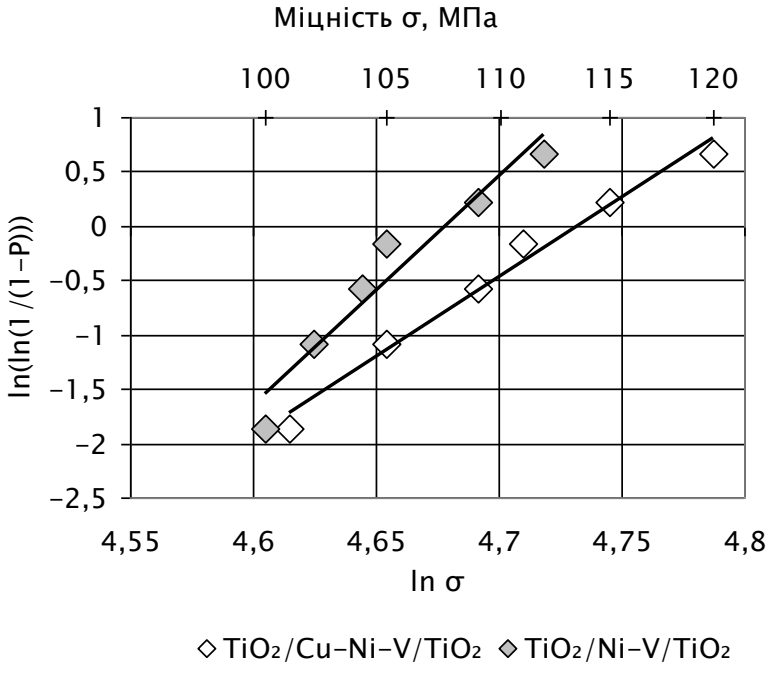


Рис. 3.36. Графік Вейбулла для міцності при зсуві паяних з'єднань TiO_2-кераміки, отриманих за допомогою припоїв, що містять ванадій

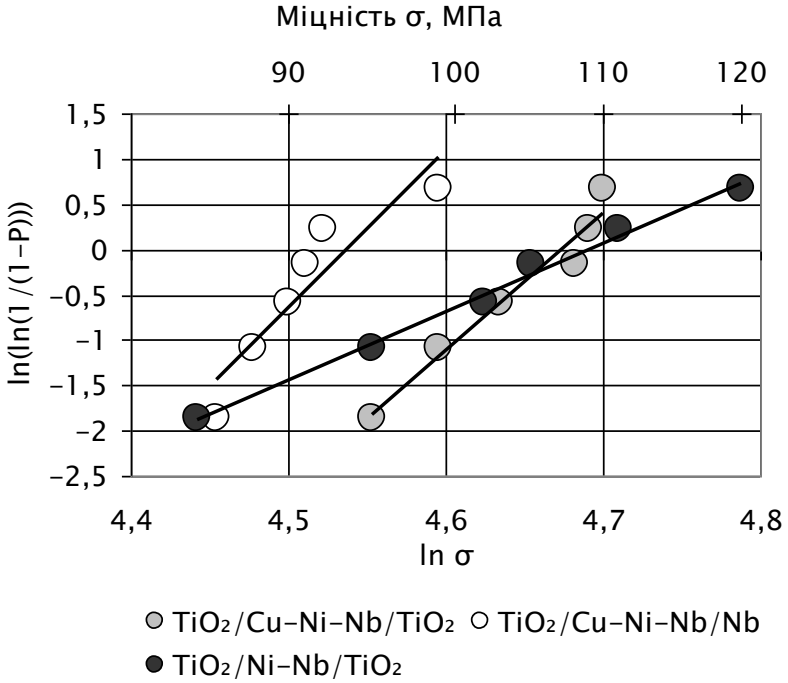


Рис. 3.37. Графік Вейбулла для міцності при зсуві паяних з'єднань TiO_2-кераміки, отриманих за різними методами з використанням припоїв, що містять ніобій

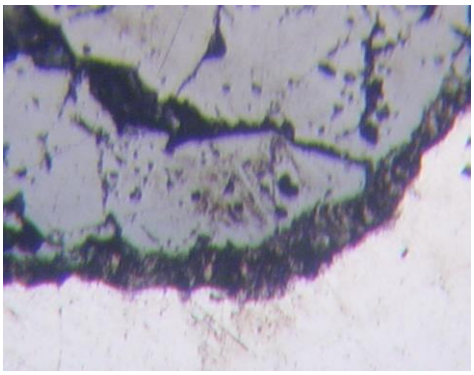


Рис. 3.38. Мікроструктура міжфазної області між оксидом титану і припоєм для паяного з'єднання TiO_2 з ніобієм, отриманого контактно-реактивним способом через нікель (×250), кераміка зверху

Таким чином, хоча стандартні припої, які містять в якості активних компонентів титан, не підходять для паяння TiO_2-кераміки через надто інтенсивну взаємодію з діоксидом титану, існує можливість використання з цією метою припоїв, що містять ванадій або ніобій.

РОЗДІЛ 4

ВЗАЄМОДІЯ HfO_2 З МЕТАЛЕВИМИ РОЗПЛАВАМИ

4.1. Змочування HfO_2-кераміки деякими чистими металами

Було досліджено змочування HfO_2-кераміки рядом чистих металів, результати представлені в таблиці 4.1, а також на рис. 4.1 у вигляді графіка залежності крайового кута змочування від спорідненості металу до кисню, в якості якої застосовані енергії Гіббса утворення оксидів відповідних металів в перерахунку на один моль кисню.

Таблиця 4.1

Змочування діоксиду гафнію деякими чистими металами

Метал	Температура, ºС	Крайовий кут змочування, º	Энергія Гіббса утворення оксиду металу в перерахунку на 0,5 моль O_2, ΔG^0, кДж/моль
Sn	1000	136	-350,292
Al	1000	73	-520,936
Cu	1100	120	-264,758
Ag	1000	138	-255,859
Au	1100	130	-100,698
Si	1450	93	-540,935
Ge	1000	142	-343,665
Pd	1560	113	-265,121
Pt	1800	108	-242,51
Ni	1500	110	-397,996
Co	1500	116	-424,428
Fe	1580	92	-480,995
Ti	1800	74	-735,103
Zr	1860	75	-685,568
V	1900	77	-634,207

Для міді, золота, кремнію, германію, заліза, нікелю і кобальту вимірювання крайового кута змочування проводилися не тільки при

температурах, зазначених в таблиці 4.1, а й на 100 і 200 ºС вище. Істотних змін крайових кутів змочування з підвищенням температури експерименту не спостерігалося.

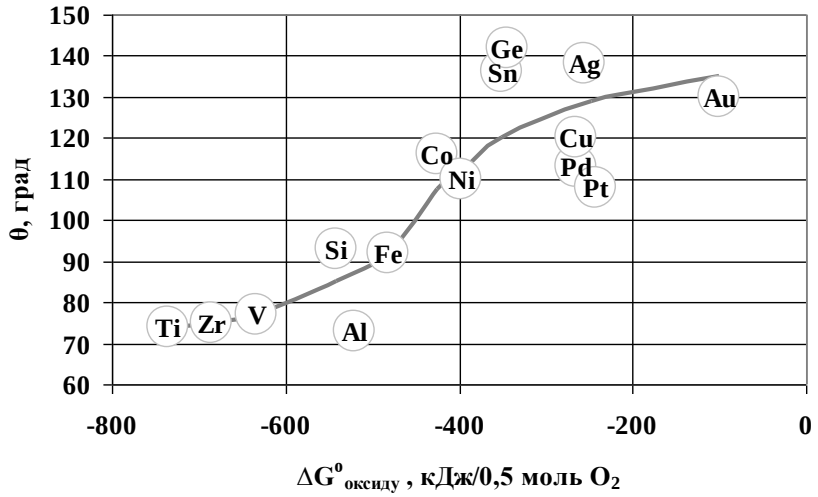


Рис. 4.1 Залежність змочування HfO_2-кераміки металом від спорідненості металу до кисню.

На рис. 4.2 представлені фотографії деяких характерних крапель металевих розплавів на поверхні HfO_2-кераміки при температурах експерименту.

Як видно з наведених результатів, більшість чистих металів не змочують діоксид гафнію: θ = 110-140°. Як і для більшості інших оксидів, у випадку HfO_2 спостерігається кореляція між змочуванням і спорідненістю металу до кисню — краще за інші метали HfO_2-кераміку змочують титан, цирконій, ванадій алюміній і кремній, у той час, як енергія Гіббса утворення оксидів цих елементів порівняно висока (-520 – -735,103 кДж/моль в перерахунку на 0,5 моль O_2).

При нагрівання в вакуумі HfO_2-кераміка темнішає, очевидно внаслідок втрати кисню з утворенням нестехіометричних фаз. При взаємодії з активними металами (титаном, цирконієм, алюмінієм, кремнієм) спостерігалося значно істотніше потемніння оксиду, очевидно, внаслідок реакції металу з киснем

підкладки. Аналогічні явища спостерігалися при контакті діоксиду цирконію з активними металевими розплавами [504].

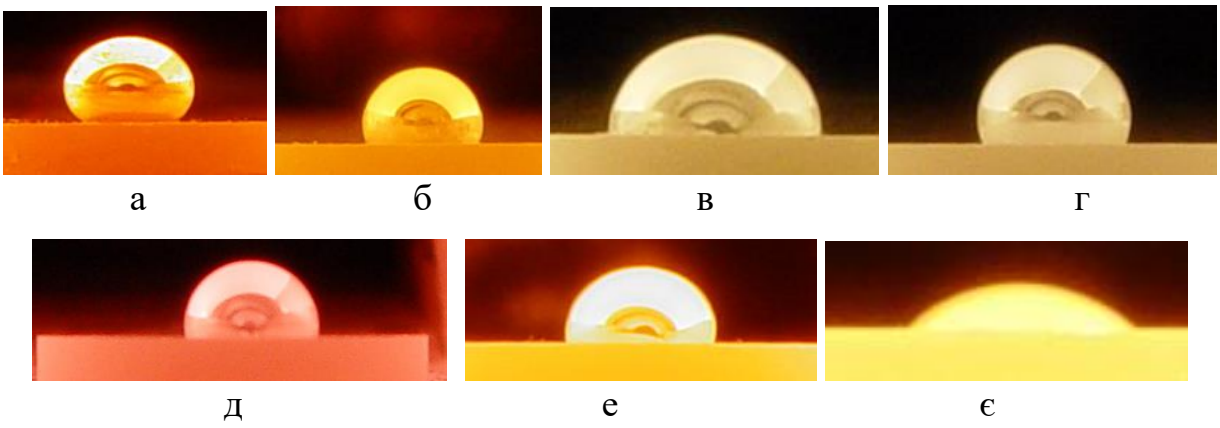
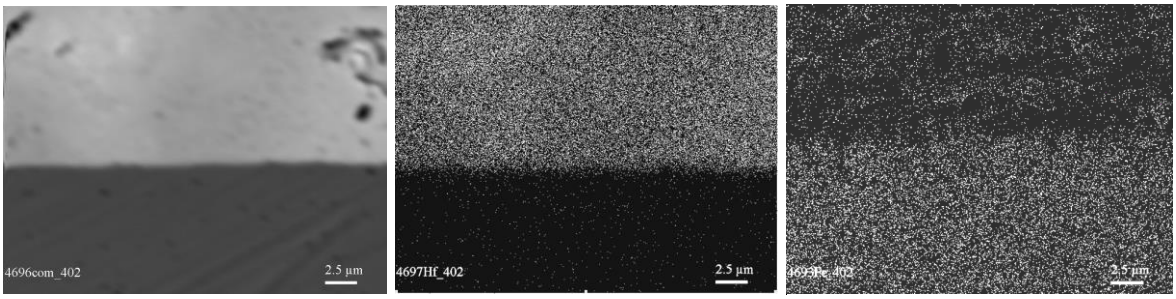


Рис. 4.2 Змочування діоксиду гафнію деякими металами: а – Ag, б – Cu, в – Fe, г – Co, д – Si, е – Pt, є – Ti

Також важливо зазначити, що крайовий кут змочування розплаву заліза на поверхні HfO_2-кераміки складає 92°, що корелює зі спорідненістю заліза до кисню, тобто, можливо мало місце окиснення заліза, що сприяє поліпшенню змочування. На охолодженому зразку помітно, що при взаємодії заліза з HfO_2 формувалася темна область (рис. 4.3).

Рис. 4.3. Крапля заліза, що застигла на поверхні HfO_2-кераміки

Щоб пояснити ці ефекти, був виготовлений шліф цього зразка і досліджений методом скануючої електронної мікроскопії. Результати представлені на рис. 4.4.



а б в

Рис. 4.4. Результати дослідження за методом СЕМ контактної області металу з керамікою для краплі заліза, застиглої на поверхні HfO_2: а – мікроструктура; б – розподіл гафнію; в – розподіл заліза

З представлених мікроструктур видно, що поверхня контакту заліза і HfO_2 досить рівна і однорідна, формування перехідних шарів або інших ознак хімічної взаємодії не спостерігається. У той же час необхідно зазначити, що в об'ємі HfO_2 присутня деяка кількість заліза, тобто мала місце його дифузія вглиб оксиду.

Також була приготована суміш порошків HfO_2 і заліза з розрахунку 15 мас. % Fe. Суміш відпресували і спекли в вакуумі при 1600 ºС протягом 30 хв, після чого досліджували рентгеноструктурним методом. Отримана рентгенограма представлена на рис. 4.5. В спеченому зразку були виявлені лише фази HfO_2 і заліза, проте варто зазначити, що загальний вміст заліза дуже істотно зменшився — з 15 до 5 мас. %, що можна пояснити розчиненням окисненого заліза у HfO_2, а сам діоксид гафнію знаходився в моноклінній модифікації, хоча вихідний порошок був стабілізований додаванням Y_2O_3 в тетрагональній фазі. Цілком ймовірно, мав місце процес, описаний в [510], де введення Fe_2O_3 в HfO_2-кераміку дестабілізувало її і призводило до появи моноклінної фази.

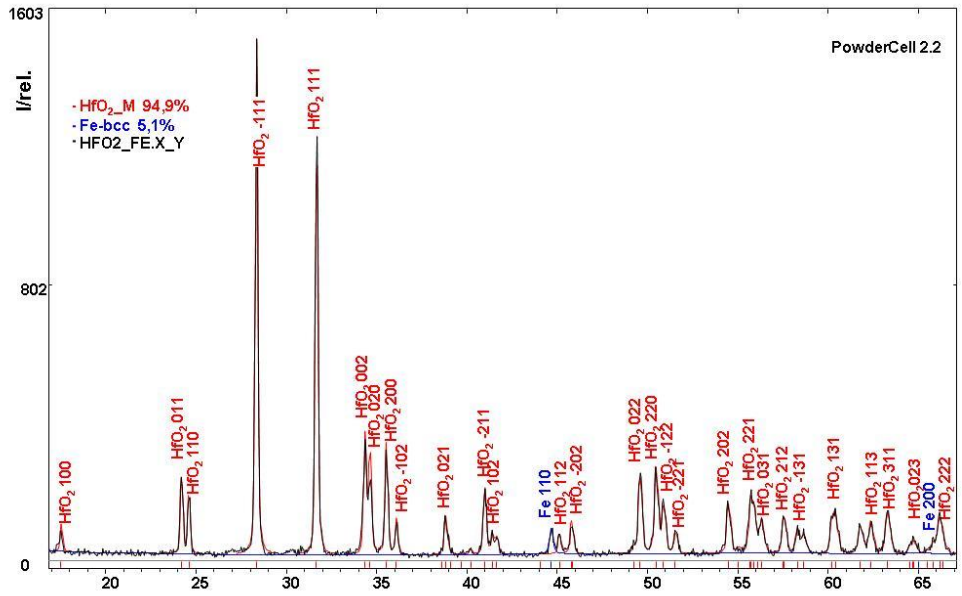
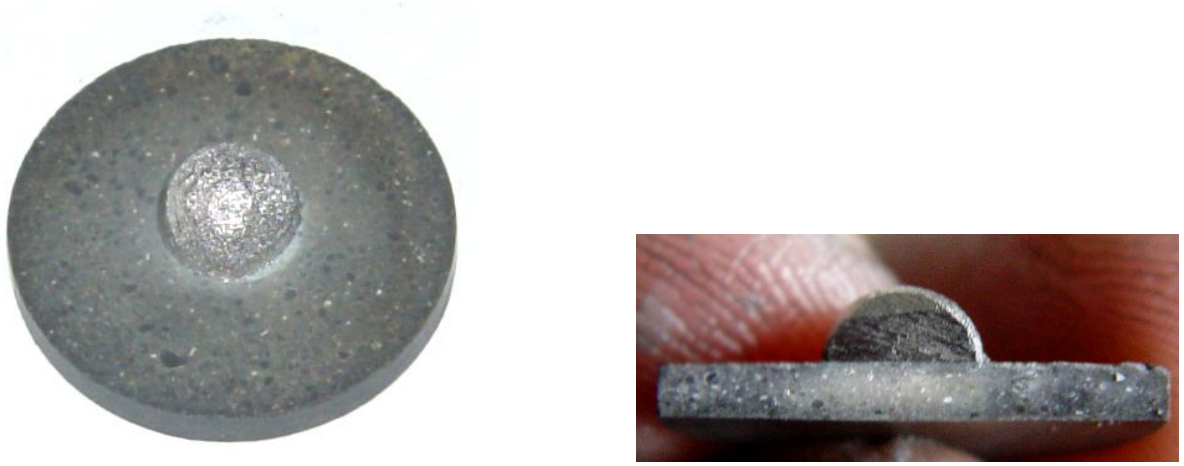


Рис. 4.5. Дифрактограма зразка HfO_2/Fe, відпресованого з суміші порошків заліза та HfO_2 і відпаленого у вакуумі при 1600 °С

Також варто зазначити відносно низькі крайові кути змочування HfO_2 платиною та паладієм (таблиця 5.1). Крім того, хоча після нагрівання у вакуумі до високих температур HfO_2-кераміка дещо потемнішала, навколо затверділих крапель і під ними вона зберегла білий колір (рис. 4.6).



а б

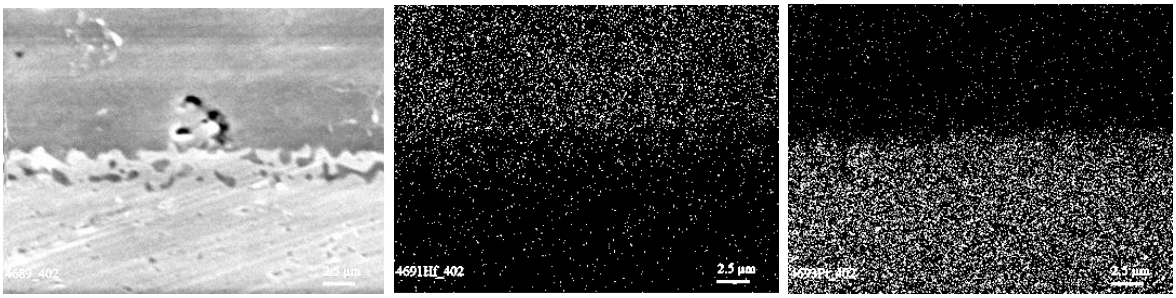
Рис. 4.6. Крапля платини, застигла на поверхні HfO_2-кераміки (а) і шліф цієї краплі (б)

Аналогічні явища спостерігалися для діоксиду цирконію [504], хоча посвітлішання підкладки було повним, а не тільки поблизу краплі. Ці явища можуть бути пояснені взаємодією благородних металів з гафнієм підкладки: дефіцит кисню можна розцінювати, як надлишок гафнію, цей надлишковий гафній взаємодіє з розплавом благородного металу і розчиняється в ньому за схемою:

$$HfO_{2-x} = HfO_2 + xHf_{(Pt)} \qquad (4.1)$$

Ці особливості, тобто роль стехіометрії в процесах взаємодії діоксиду гафнію з металевими розплавами, було спеціально досліджено спільно з аналогічними ефектами, характерними для діоксиду цирконію.

Шліф зразка, представленого на рис. 4.6, був досліджений методом скануючої електронної мікроскопії, мікрофотографія і розподіл елементів поблизу межі металу з оксидом представлені на рис. 4.7. Помітно, що в зоні контакту утворився перехідний шар, в якому присутні світла і темна фази. Також видно, що в темній фазі міститься переважно платина, в той час як світла багата гафнієм, тобто темна фаза відповідає металу, а світла HfO_2. Таким чином, підтверджується, що відбувалася взаємодія розплаву з підкладкою.



а) б) в)

Рис. 4.7. Результати дослідження за методом СЕМ контактної області металу з керамікою для краплі платини, застиглої на поверхні HfO_2: а – мікрофотографія; б – розподіл гафнію; в – розподіл платини

4.2. Дослідження змочування діоксиду гафнію розплавами системи срібло-мідь-титан

Система срібло-мідь-титан широко використовується для паяння оксидних матеріалів [1], тому було досліджено змочування HfO_2-кераміки розплавами цієї системи з метою вивчення контактних процесів та підбору оптимального складу припою і режиму паяння.

Досліди по змочуванню проводилися за методом лежачої краплі при температурах від 900 °С до 1100 °С з варіюванням концентрації титану від 0 до 20 ат. %. Використовувався сплав мідь-срібло, що містить 39 ат. % міді, це відповідає евтектичному складу (рис. 3.19). Сплав був приготований переплавкою компонентів у вакуумі в графітовому тиглі при 980 °С. Експерименти по змочування проводилися методом лежачої краплі, розплав мідь-срібло-титан формувався в процесі експерименту: наважки титану розташовували поверх наважок сплаву срібло-мідь, що знаходилися на поверхні HfO_2-кераміки, при плавленні сплав-основа розчиняв титан з формуванням розплаву потрібного складу.

Результати експериментів представлені на рис. 4.8 у вигляді графіка залежності крайового кута змочування від концентрації титану в розплаві. Видно, що додавання титану до інертного сплаву срібло-мідь істотно впливає на змочування, знижуючи крайової кут. Мінімальний досягнутий крайової кут склав 22º при концентрації титану 20 ат. %. Рівноважний крайовий кут встановлювався протягом 1 хв, що е позитивним з точки зоро розробки технології паяння.

Також досліджувався вплив температури на змочування —– вимірювання проводилися в інтервалі температур від 900 до 1100 ºС, проте істотної зміни крайових кутів змочування не спостерігалося.

Слід зазначити потемніння HfO_2-кераміки при експериментах, очевидно внаслідок втрати кисню, аналогічні ефекти спостерігалися для матеріалів на основі ZrO_2 [504]. Ймовірно, процеси, що проходять на міжфазній межі з

активним металевим розплавом також аналогічні, особливо з огляду на схожість властивостей діоксиду цирконію та гафнію [362], зокрема їх схильність до втрати кисню з утворенням нестехіометричних фаз. Тобто, процес взаємодії в досліджених системах можна описати рівнянням:

$$HfO_2 + xTi = HfO_{2-x} + xTiO \qquad (4.2)$$

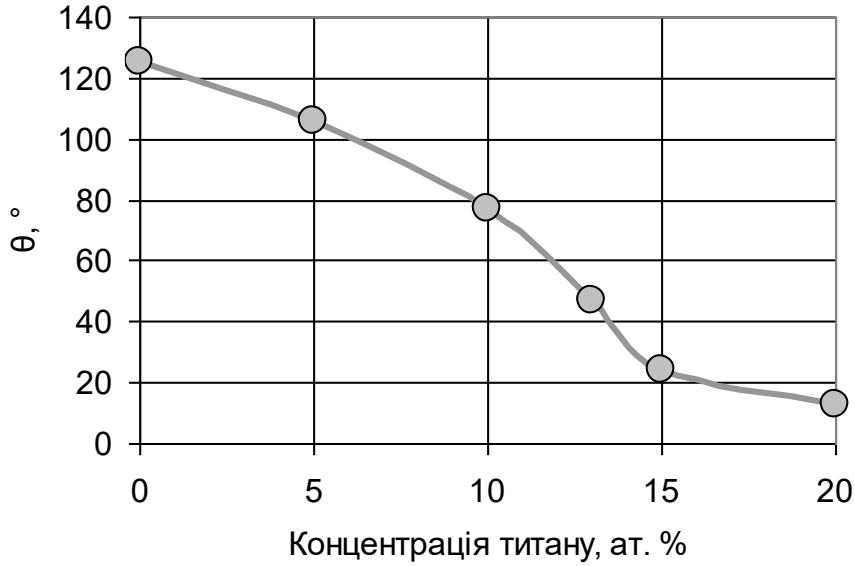


Рис. 4.8. Змочування HfO_2-кераміки сплавами Ag-39Cu з добавками титану в залежності від його концентрації, 900 °C

Був виготовлений шліф зразка HfO_2-кераміки з застиглою на його поверхні краплею (Ag-39Cu)-15Ti перпендикулярно до поверхні підкладки. Міжфазна область оксид-метал і будова краплі були досліджені методом електронної мікроскопії.

На рис. 4.9 представлені результати досліджень області краплі поза зоною контакту з оксидом. Перш за все, слід зазначити, що в краплі присутні дві фази, одна збагачена сріблом, інша збагачена міддю і титаном, очевидно, внаслідок розшарування розплаву, яке характерне для системи срібло-мідь-титан (рис. 4.10 [511]).

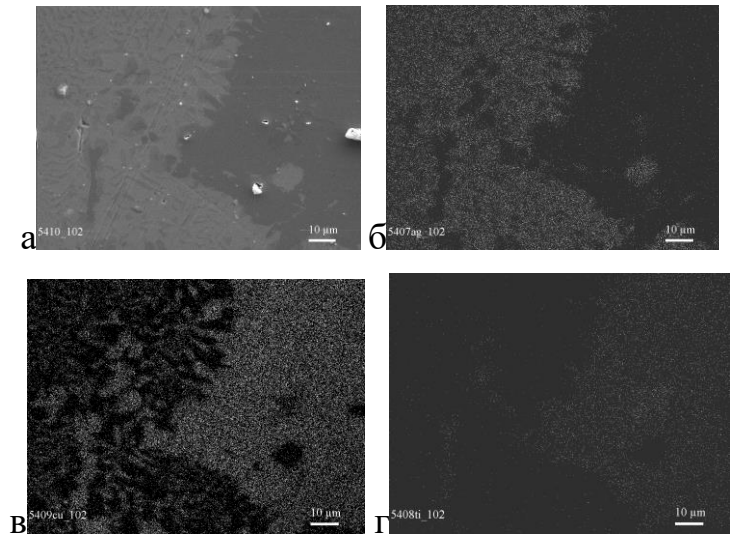


Рис. 4.9. Результати дослідження за допомогою СЕМ краплі сплаву (Ag-39Cu)-15Ti, застиглої на поверхні HfO_2-кераміки: а – мікроструктура; б – розподіл срібла; в - розподіл міді; г – розподіл титану

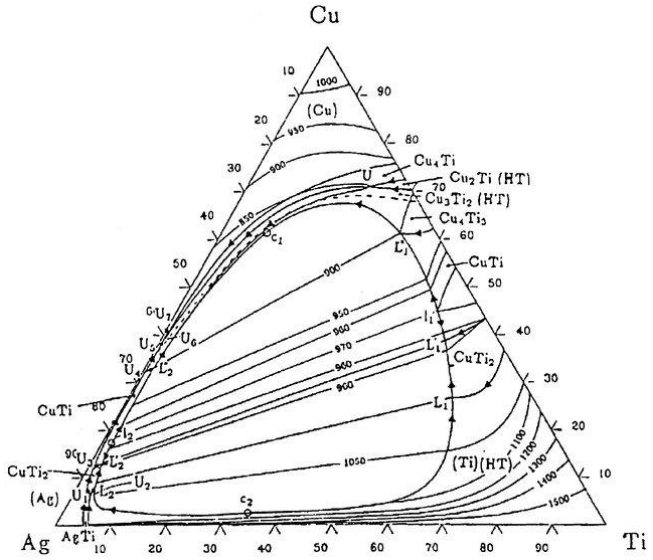


Рис. 4.10. Фазова діаграма системи срібло-мідь-титан, ліквідус [511]

Що стосується міжфазної зони оксид-метал, результати дослідження якої за допомогою СЕМ представлені на рис. 4.11 і рис. 4.12, то на ній присутній перехідний шар, який складається головним чином з титану (рис. 4.11 г і рис 4.12 г), очевидно саме адсорбція титану на HfO_2 забезпечує адгезію розплаву до оксиду і, відповідно, високе змочування, як і для інших оксидних матеріалів [1].

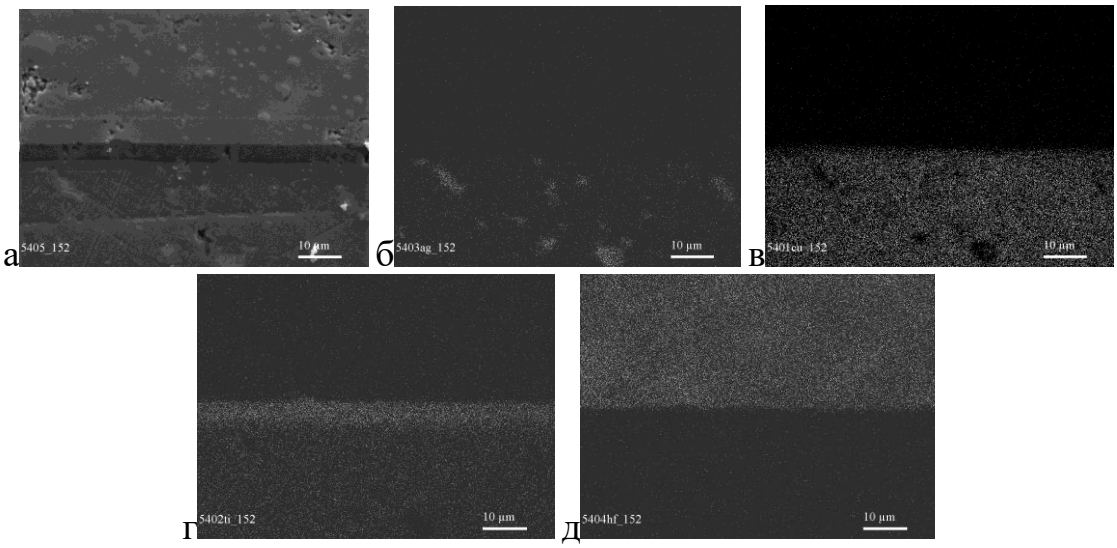


Рис. 4.11. Результати дослідження за допомогою СЕМ контактної області між застиглим сплавом (Ag-39Cu)-15Ti і HfO_2-керамікою на ділянці товстого перехідного шару: а – мікроструктура; б – розподіл срібла, в – розподіл міді, г – розподіл титану, д – розподіл гафнію

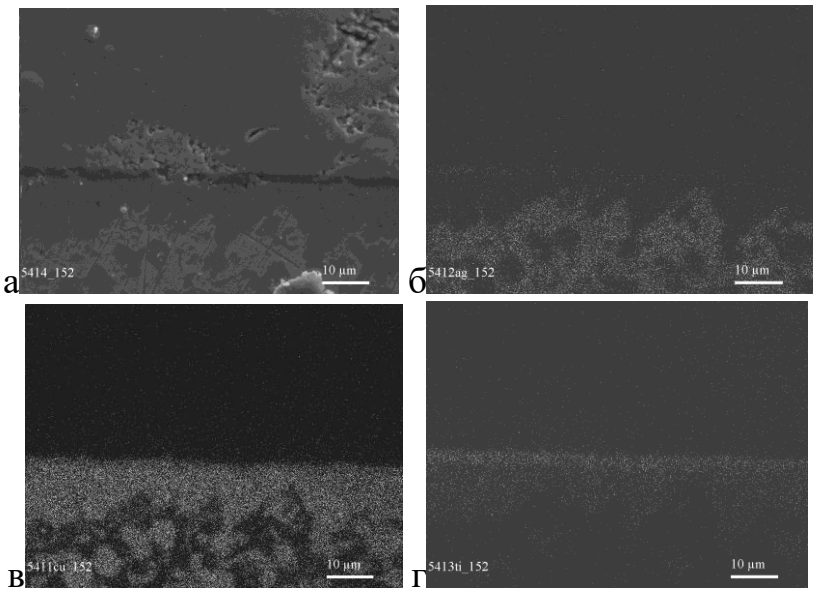


Рис. 4.12. Результати дослідження за допомогою СЕМ контактної області між застиглим сплавом (Ag-39Cu) -15Ti і HfO_2-керамікою на ділянці тонкого перехідного шару: а – мікрофотографія; б – розподіл срібла, в – розподіл міді, г – розподіл титану

Необхідно зазначити, що на міжфазній поверхні зустрічаються ділянки з відносно товстим перехідним шаром — близько 5 мкм (рис. 4.11) — і ділянки з відносно тонким перехідним шаром — близько 2 мкм (рис. 4.12).

З розподілу елементів поблизу міжфазної поверхні видно, що безпосередньо до перехідного шару оксид-метал, який містить в істотних кількостях титан, прилягає фаза, збагачена міддю і титаном. Причому там, де перехідний шар «товстий», товщина шару цієї фази досить велика (рис. 4.11), а там, де фаза, багата міддю і титаном, змінюється фазою, збагаченою сріблом, на невеликому віддаленні від поверхні оксиду, товщина адсорбційного шару теж незначна (рис. 4.12). Можна припустити, що в умовах експерименту по поверхні кераміки розтікалася переважно рідка фаза, багата міддю і титаном і, чим товще був шар цієї рідини, тим більше титану могло поставлятися з неї на міжфазну поверхню, оскільки розчинність титану в сріблі (рис. 4.13 [512]) значно нижче, ніж в міді (рис. 4.14 [513]). Таким чином, особливості системи срібло-мідь-титан, зокрема, явище розшарування, можуть впливати на структуру міжфазної поверхні.

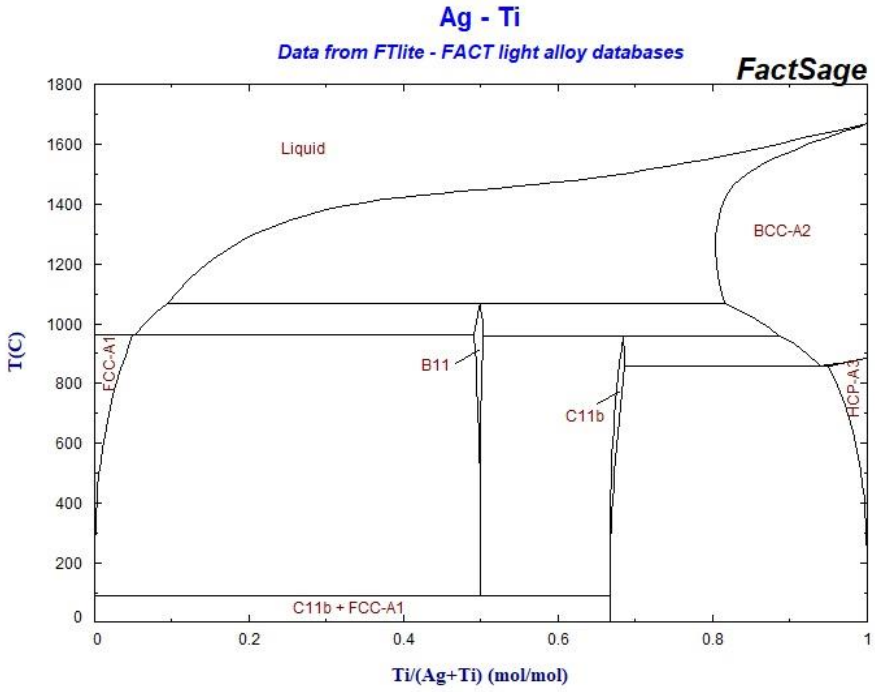


Рис. 4.13. Фазова діаграма системи срібло-титан [512]

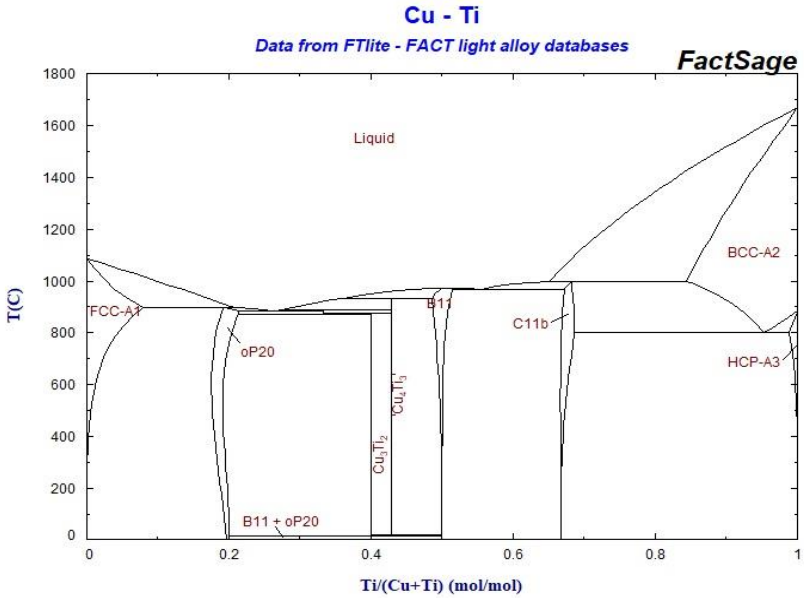


Рис. 4.14. Фазова діаграма системи мідь-титан [513]

Також досліджено змочування HfO_2-кераміки стандартним припоєм Cu-Sn-Pb-Ti при температурі 900 і 1000 °C. Крайовий кут змочування склав 30° незалежно від температури, хоча для 1000 °C швидкість розтікання була дещо вищою.

Крайові кути змочування, досягнуті в експериментах з активними металевими розплавами і HfO_2-керамікою, є достатніми для використання даних сплавів в якості припоїв. Також слід зазначити, що застиглі краплі міцно трималися на поверхні HfO_2, що відрізняє діоксид гафнію від матеріалів на основі TiO_2.

4.3. Паяння HfO_2-кераміки стандартними припоями

Було виготовлено паяні з'єднання HfO_2-кераміки з собою і з жаростійкою сталлю з використанням припоїв (Ag-39Cu)-15Ti і Cu-Sn-Pb-Ti. Паяння здійснювалося в вакуумі при 900 °C протягом 5 хв, після чого вимірювали міцність отриманих паяних з'єднань на зсув. Руйнування відбувалося переважно по кераміці, для найміцніших зразків частково по кераміці, частково по поверхні контакту кераміки з припоєм. Результати вимірювань міцності

представлені в таблиці 4.2. На рис. 4.15 представлені графіки Вейбулла для досліджуваних паяних з'єднань.

Таблиця 4.2.

Міцність на зсув паяних з'єднань HfO_2-кераміки, отриманих за допомогою припоїв (Ag-39Cu)-15Ti і Cu-Sn-Pb-Ti

Схема з'єднання	Міцність, МПа		
	Мінімальна	Максимальна	Середня
HfO_2/Ag-Cu-Ti/HfO_2	282	301	293
HfO_2/Ag-Cu-Ti/Сталь	124	159	142
HfO_2/Cu-Sn-Pb-Ti/HfO_2	281	336	310
HfO_2/ Cu-Sn-Pb-Ti/Сталь	115	202	148

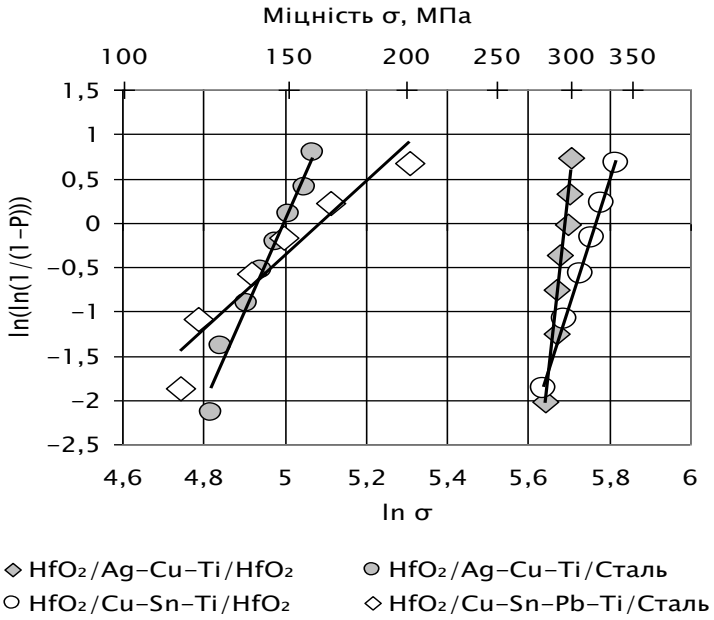


Рис. 4.15. Графіки Вейбулла для міцності на зсув з'єднань HfO_2-кераміки, паяних припоями (Ag-39Cu) -15Ti і Cu-Sn-Pb-Ti

Таким чином, стандартні припої можуть бути використані для паяння HfO_2-кераміки, оскільки забезпечують досить високі значення міцності з'єднань.

РОЗДІЛ 5

РОЛЬ СТЕХІОМЕТРІЇ У ПРОЦЕСАХ ВЗАЄМОДІЇ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ZrO_2 ТА HfO_2 З МЕТАЛЕВИМИ РОЗПЛАВАМИ

5.1. Кінетика втрати кисню ZrO_2- і HfO_2-керамікою при контакті з активними металевими розплавами

При контакті з ZrO_2 металевого розплаву, що містить компоненти з високою спорідненістю до кисню, відбувається збіднення діоксиду цирконію киснем з утворенням нестехіометричних фаз, електронейтральність оксиду забезпечується формуванням F-центрів, які забарвлюють матеріал в темний колір [504]. При цьому у випадку ZrO_2-кераміки спостерігається чітка межа між темною областю, яка характеризується дефіцитом кисню, і світлою областю, що містить стехіометричний ZrO_2. Кінетика розповсюдження темної області в об'ємі ZrO_2-кераміки при контакті з активними металевими розплавами вивчена в [504]. Для HfO_2-кераміки спостерігалося аналогічне явище, утворення поблизу контакту з активним металевим розплавом і розповсюдження вглиб матеріалу темної області з чіткою межею.

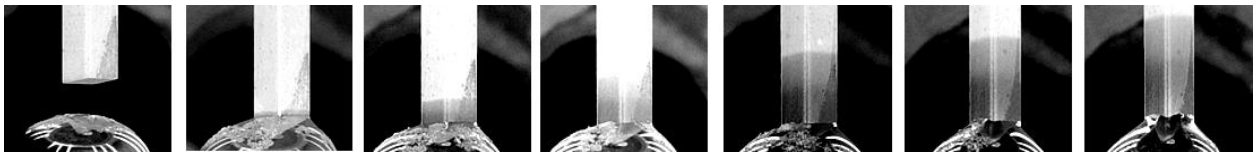
Було вирішено дослідити кінетику розповсюдження темної області в ZrO_2- і HfO_2-кераміці в однакових умовах, щоб порівняти даний ефект для різних оксидів. Також потрібно зазначити, що в [504] вимірювання розмірів темної області проводилося на охололих зразках, тому для більшої чистоти результатів подальші дослідження проводилися безпосередньо в процесі експерименту.

Досліджувалися кераміка з ZrO_2 і HfO_2, стабілізованих 3,5 мол. % Y_2O_3. Керамічні зразки були виготовлені в формі брусків (стрижнів) розмірами 4×5×50 мм. В якості активного металевого розплаву використовувався сплав мідь-титан евтектичного складу, що відповідає 27 ат. % титану (рис. 4.14), оскільки такий склад металевого розплаву містить досить високу концентрацію

титану, як активного компонента, а також має відносно низьку температуру плавлення 885 °С, що дозволяє проводити дослідження в широкому температурному інтервалі.

Експерименти проводилися в вакуумі, керамічні бруски утримували вертикально за допомогою спеціального пристрою і опускали в досліджуваний металевий розплав, який знаходився в тиглі з фториду кальцію, оскільки цей матеріал дуже слабо взаємодіє з металевим розплавами, що містять титан та інші активні компоненти [514].

Розповсюдження темної області фіксували, фотографуючи зразки за допомогою цифрової камери, розмір темної області вимірювали на отриманих зображеннях, використовуючи засоби Adobe Photoshop. Деякі з отриманих зображень для експерименту з ZrO_2 при 1000 °С представлені на рис. 5.1.



а) б) в) г) д) е) є)

Рис. 5.1. Розповсюдження темної області в об’ємі ZrO_2-кераміки при контакті з розплавом Cu-27Ti, 1000 °С, вакуумі а – перед експериментом; б – 30 сек; в – 3 хв; г – 10 хв; д – 15 хв; е – 30 хв; є – 40 хв

Кінетика розповсюдження темної області вивчалася для температур 900, 1000 і 1100 °С, хоча слід зазначити, що для 1100 °С межа області була нечітка, через що складно виміряти її розмір з достатньою точністю. Для нижчих температур межа розрізнялася достатньо чітко, завдяки чому була виміряна довжина темної області від контакту з металом. Результати вимірювань представлені на рис. 5.2 у вигляді графіків залежності видимих розмірів темної області від часу витримки. Варто згадати, що вимірювання проводилося при температурі експерименту, проте після охолодження форма та розміри темних областей, які утворилися при високих температурах, не змінювалися.

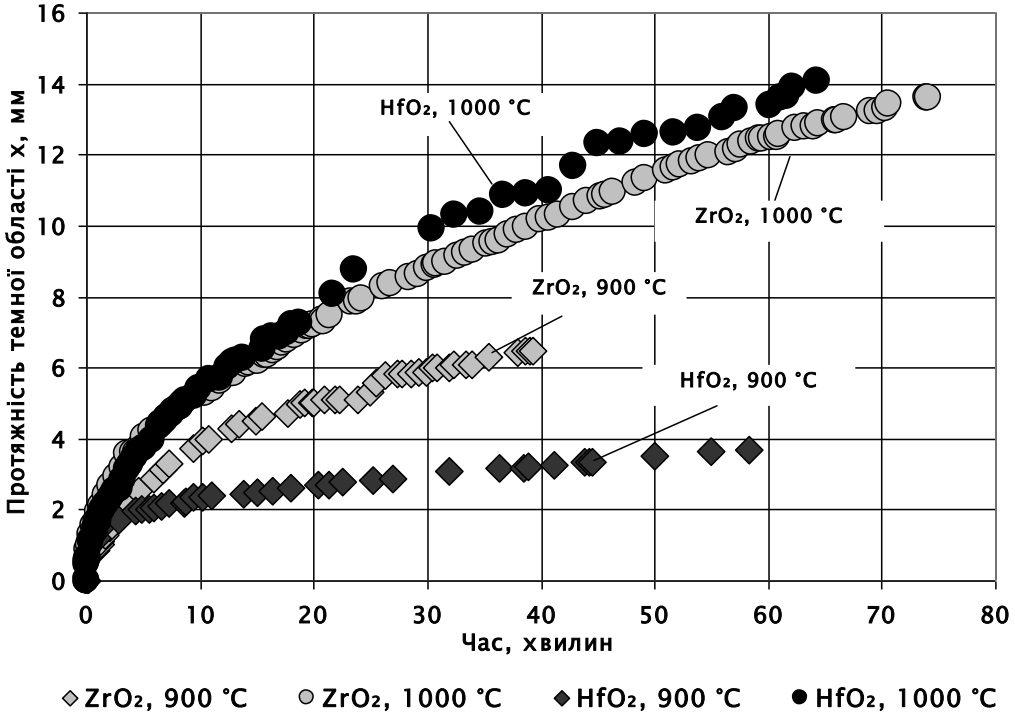


Рис. 5.2. Кінетика розповсюдження темної області при контакті ZrO_2- і HfO_2-кераміки з розплавом Cu-27Ti при 900° С і 1000 °С

Помітно, що переміщення межі темної області вповільнюється з часом, що можна розцінювати, як ознаку дифузійної природи процесу. Також видно, що з підвищенням температури процес прискорюється, що теж істотно.

В цілому динаміка потемніння схожа для ZrO_2 і HfO_2, хоча у випадку діоксиду гафнію температурна залежність виражена сильніше, що може бути пов’язано з відмінністю в масах катіонів [515]: іони гафнію важче, ніж іони цирконію, тому менше зміщуються при теплових коливаннях, через це знижується ймовірність утворення достатнього проміжку між катіонами для переміщення в вакансію сусіднього кисневого аніону. В [515] також зазначено, що згадане розходження зменшується з підвищенням температури, це помітно у проведених експериментах, криві розповсюдження темної області, отримані при 1000 °С у досліджених оксидів проходять значно ближче одна до одної, ніж криві, отримані при 900 °С.

Дифузія в об’ємі твердого тіла відбувається відповідно до відомого співвідношення:

$$x^2 = 2Dt \qquad (5.1)$$

де x – відстань, D – коефіцієнт дифузії, t – час.

Щоб перевірити, чи відповідає цьому співвідношенню розповсюдження темної області при контакті ZrO_2- і HfO_2-кераміки з активним металевим розплавом, побудовані залежності квадрату довжини темної області від часу, які представлені на рис. 5.3. Отримані залежності близькі до прямолінійних, особливо на початку контакту кераміки з розплавом, тобто розповсюдження темної області відповідає співвідношенню (5.1) і може бути пояснене процесами дифузії, зокрема, розповсюдженням F-центрів.

За отриманими даними розраховані коефіцієнти дифузії процесу розповсюдження темної області. Результати представлені в таблиці 5.1.

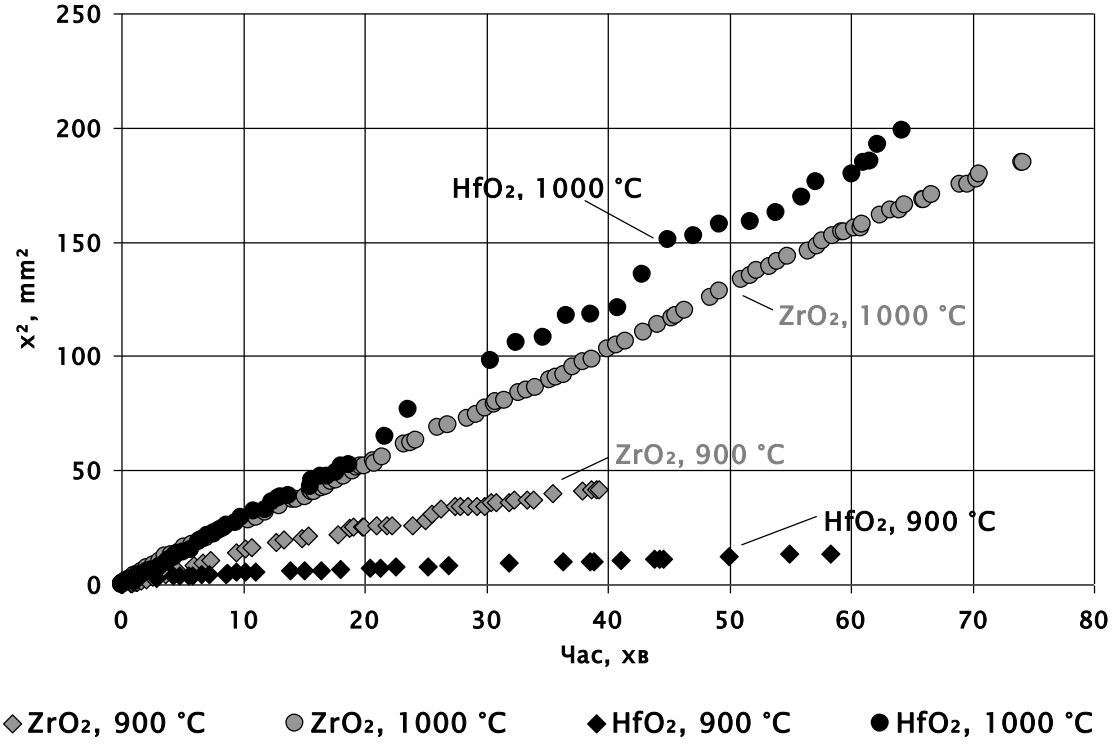


Рис. 5.3. Залежність квадрату протяжності темної області від часу витримки при контакті ZrO_2- і HfO_2-кераміки з розплавом Cu-27Ti для різних температур

Таблиця 5.1.

ОоКоефіцієнти дифузії F-центрів в об’ємі ZrO_2- і HfO_2-кераміки при контакті з розплавом Cu-27Ti для різних температур

Температура, °С	Коефіцієнт дифузії, мм^2/с ($\times10^{-5}$)	
	ZrO_2-кераміка	HfO_2-кераміка
900	8,88	1,95
1000	20,7	25,7

Оскільки причиною потемніння досліджуваних матеріалів є присутність в їх структурі F-центрів, які являють собою кисневі вакансії, отримані результати розрахунків мають відповідати коефіцієнтам дифузії вакансій. Дифузія аніонів в ZrO_2 і HfO_2 відбувається за вакансійним механізмом, тобто має виконуватися співвідношення:

$$D_{O^{2-}} = D_{\text{вакансій}} \times N_{\text{вакансій}} \quad (5.2)$$

де $D_{O^{2-}}$ - коефіцієнт дифузії кисневих аніонів, $D_{\text{вакансій}}$ – коефіцієнт дифузії вакансій по кисню, $N_{\text{вакансій}}$ – концентрація вакансій по кисню.

З огляду на, що для потемніння оксиду потрібна дуже невелика концентрація F-центрів [516], їх вміст на межі темної області теж дуже малий, порядку 10^{17}/см^3 або 10^{-6} мол. %, концентрація ж вакансій відповідає концентрації Y_2O_3, тобто для досліджуваних матеріалів становить 3,5 мол. %. Таким чином, може бути розрахований $D_{O^{2-}}$, він становить величини порядку 10^{-6}-10^{-5} см^2/с, це відповідає літературним даним щодо дифузії кисневих аніонів уздовж меж зерен ZrO_2-кераміки [517].

Також необхідно зазначити, що, хоча розплав Cu-27Ti змочує обидва досліджуваних матеріали, і досягається крайовий кут змочування близько 5°, для розтікання потрібен час витримки близько 10 хв, на початкових етапах оксиди змочуються значно гірше. На експериментальних зразках утворюються області різного кольору послідовно від зони контакту з активним металевим розплавом: «темна», «сіра» і «біла» (рис. 5.1, 5.4). Помітний взаємозв’язок між

змочуванням кераміки розплавом Cu-27Ti і її кольором (рис. 5.1): хоча потемніння кераміки починається безпосередньо в момент її контакту з активним металевим розплавом, він не змочує поверхню досліджуваних оксидів доти, доки вона не набуде дуже темного кольору, що означає високий ступінь нестехіометрії. Таким чином, максимальне змочування відповідає максимальній концентрації F-центрів. Ці дані відповідають припущеннями, представленими в роботі [504].

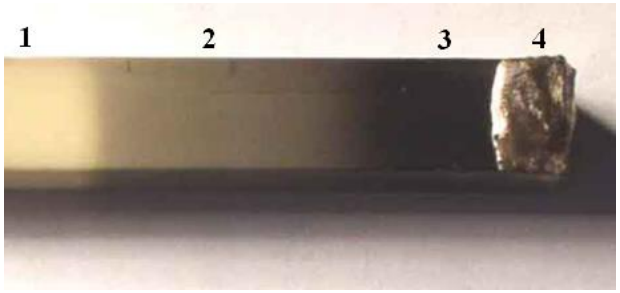


Рис. 5.4. Зразок ZrO_2-кераміки після експерименту по дослідженню кінетики поширення темної області при контакті з розплавом Cu-27Ti в вакуумі, 1000 °C: 1 – стехіметричний ZrO_2; 2 – сіра область (низький дефіцит кисню) 3 – темна область (високий дефіцит кисню); 4 – застиглий сплав Cu-27Ti

5.2. Взаємодія ZrO_2 і HfO_2 з благородними металами

Як уже зазначено, в роботі [504] було виявлено, що розплави благородних металів взаємодіють з діоксидом цирконію, при цьому, не дивлячись на нагрівання у вакуумі, тобто умови, в яких ZrO_2 повинен втрачати кисень з утворенням нестехіометричних фаз, стехіометрія оксиду зберігається, більш того, відновлюється у спочатку нестехіометричного діоксиду цирконію. Це явище пояснено наступним чином: дефіцит кисню можна розцінювати як надлишок цирконію, який розчиняється в розплаві благородного металу, тим самим відновлюється стехіометричне співвідношення цирконію і кисню в об’ємі ZrO_2, процес можна схематично описати реакцією:

$$ZrO_{2-x} = (1-0,5x)ZrO_2 + 0,5xZr_{\text{розчин в металі}} \quad (5.3)$$

Аналогічний ефект спостерігався для HfO_2-кераміки (рис. 4.6): матеріал зберігав світлий колір поблизу контакту з платиновою краплею, в той час, як на видаленні від неї темнішав. Розчинення підкладки з діоксиду гафнію в платині також спостерігалося (рис. 4.7).

Було вирішено дослідити ці ефекти докладніше, зокрема, вивчити вплив витримки на процес взаємодії благородних металів з діоксидом цирконію та діоксидом гафнію.

Щоб вивчити кінетику досліджуваних процесів взаємодії розплаву благородного металу з діоксидом цирконію, були проведені експерименти по змочуванню стехіометричного і нестехіометричного ZrO_2 розплавами паладію і платини з варіюванням часу взаємодії. Застосована витримка при температурі експерименту 1, 5 і 30 хв. Вага крапель була збільшена до 0,5 г, щоб компенсувати їх випаровування при тривалому часу витримки. Також досліджувалися підкладки різної структури – монокристали і кераміка. Слід зазначити, що змочування не залежало від структури підкладки, тобто крайові кути змочування на монокристалах та кераміці були дуже близькі.

5.2.1. Взаємодія ZrO_2 з паладієм

Досліди проводилися на кераміці й монокристалах з ZrO_2, стабілізованого 3,5 мол. % Y_2O_3. Щоб отримати підкладки з високим ступенем дефіциту по кисню (нестехіометричний діоксид цирконію, ZrO_{2-x}) частина монокристалічних зразків була відпалена у вакуумі при 1900 °С до відновлення вакууму, який спочатку падав через виділення кисню з ZrO_2, тобто був видалений увесь кисень, який можливо.

Перш за все, необхідно зазначити, що краплі паладію на поверхні ZrO_2 випаровувалися, оскільки їх висота дещо зменшувалася, однак при цьому не

відбувалося відтікання, ширина підошви краплі не зменшувалася, а крайовий кут змочування знижувався незначно, тобто адгезія паладію до ZrO_2 досить висока. Щоб перевірити це твердження, був проведений експеримент по змочуванню паладієм сапфіра. Розмір краплі також зменшувався, проте зменшувалася і ширина підошви краплі, а крайовий кут змочування залишався незмінним. Можна зробити висновок, що адгезійний зв'язок паладію з ZrO_2 значно міцніше, ніж з Al_2O_3. Це підтверджується також тим, що з поверхні сапфіра застигла паладієва крапля була легко видалена, а на поверхні ZrO_2 краплі паладію трималися міцно.

Для паладію крайові кути змочування близькі до отриманих в [504], хоча після витримки 30 хв. знижувалися на 2-3°, ймовірно через випаровування металу.

У дослідах з витримкою 1 і 5 хв стехіометричні підкладки зберігали білий колір, а нестехіометричні білішали, тобто процес відновлення стехіометрії відбувається досить швидко. У той же час при витримці 30 хв підкладки, як стехіометричні, так і нестехіометричні, після експериментів мали темний, вірніше темно-сірий, колір.

Був проведений експеримент по змочування монокристалічного стехіометричного ZrO_2 паладієм протягом 15 хв, підкладка після досліду мала світло-сірий колір. Можна зробити висновок, що процес відновлення стехіометрії при контакті паладію з ZrO_2, тобто розчинення цирконію з підкладки в металевому розплаві, сповільнюється з часом.

На рис. 5.5 представлені фотографії шліфів крапель паладію, застиглих на поверхні монокристалічного ZrO_2. Можна зазначити не тільки потемніння підкладок зі збільшенням часу витримки при температурах експерименту, але й деякий градієнт кольору, під краплями утворюється темніша область, що особливо помітно для часу витримки 5 і 15 хв (рис. 5.5 б і рис. 5.5 в відповідно).

Найбільш очевидним поясненням може бути насичення розплаву паладію цирконієм з підкладки, внаслідок чого процес розчинення «надлишкового» цирконію, що забезпечує збереження стехіометрії ZrO_2 в контакті з паладієм,

сповільнюється. Однак розчинність цирконію в паладії при температурах експерименту досить висока (рис. 5.6 [518]), для насичення розплаву потрібно концентрація цирконію більше 10 ат. %. В такому випадку розчинення ZrO_2 в паладії було б помітно на шліфах.

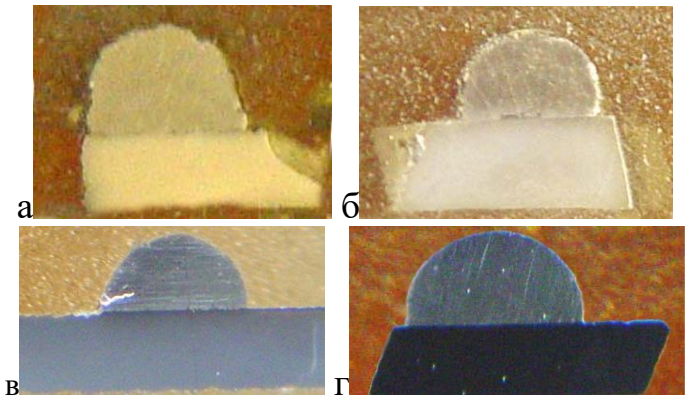


Рис. 5.5. Шліфи крапель паладію, застиглих на поверхні монокристалічного ZrO_2 з різним часом витримки: а – 1 хв; б – 5 хв; в – 15 хв; г – 30 хв

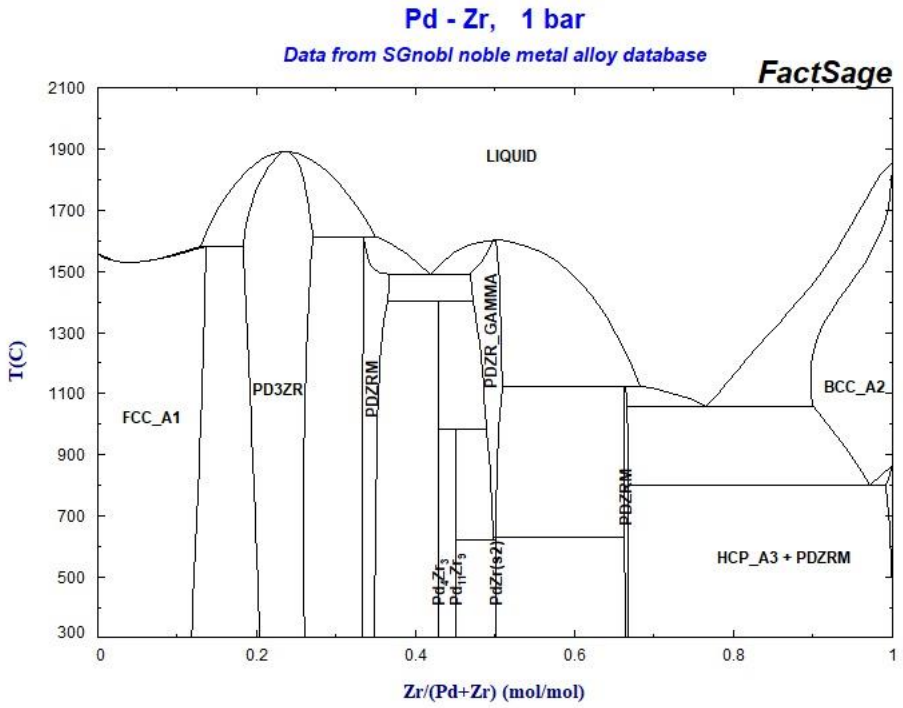
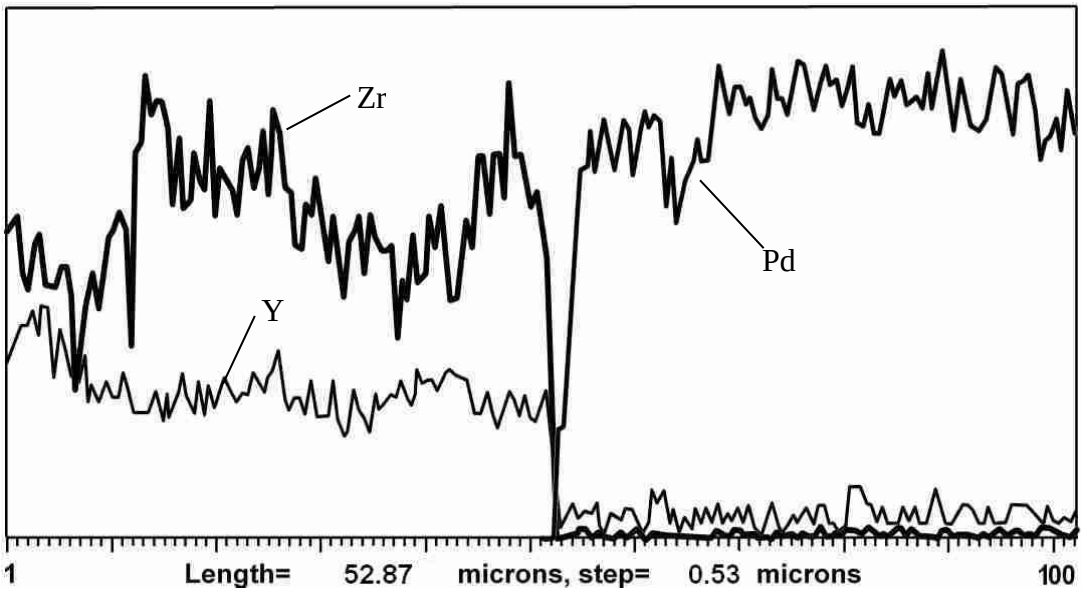


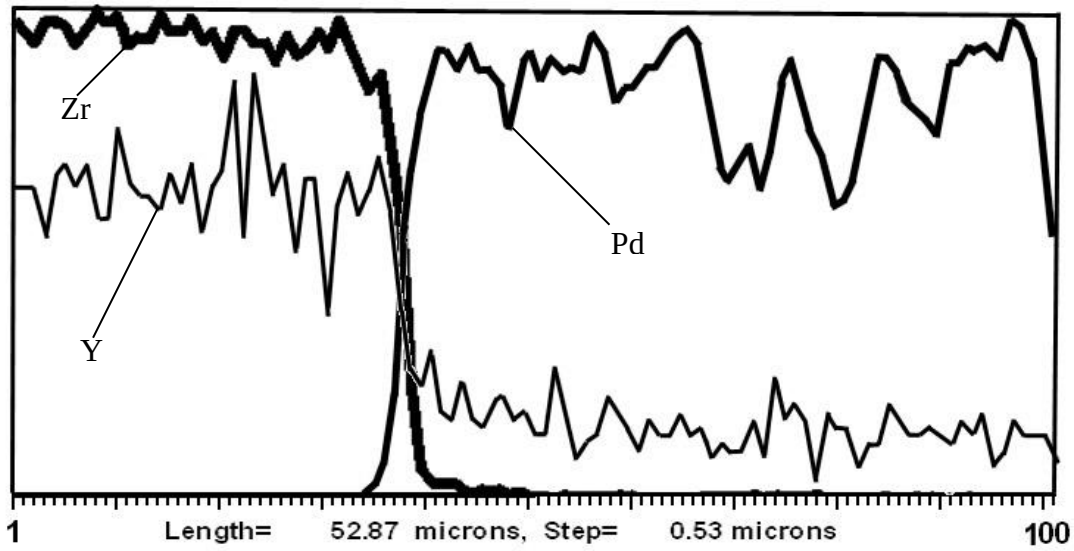
Рис. 5.6. Діаграма стану цирконій-паладій [518]

Шліфи були досліджені методами скануючої електронної мікроскопії. На рис. 5.7 представлено розподіл елементів в контактній області оксид/метал

після експериментів по змочування діоксиду цирконію (стехіометричного і нестехіометричного) розплавом паладію в вакуумі, час витримки 1 хв.



а



б

Рис. 5.7. Розподіл елементів в контактній області оксид/метал після експериментів по змочування паладієм діоксиду цирконію протягом 1 хв:
а – стехіометричного; б – нестехіометричного

У випадку стехіометричного діоксиду цирконію (рис. 5.7 а) помітної присутності цирконію в об’ємі паладію не спостерігається, ймовірно, такої короткої витримки недостатньо для істотної втрати кисню у утворення

«надлишкового» цирконію у значній кількості. У випадку ж нестехіометричної підкладки (рис. 5.7 б), спостерігається невелика «сходинка» розподілу цирконію в паладії поблизу межі фаз. Ймовірно, в цьому випадку розчинився «надлишковий» цирконій, який вже присутній в підкладці.

На рис. 5.8 представлені розподіли елементів поблизу межі розділу фаз контактної пари ZrO_2/паладій для часу витримки 5 хв.

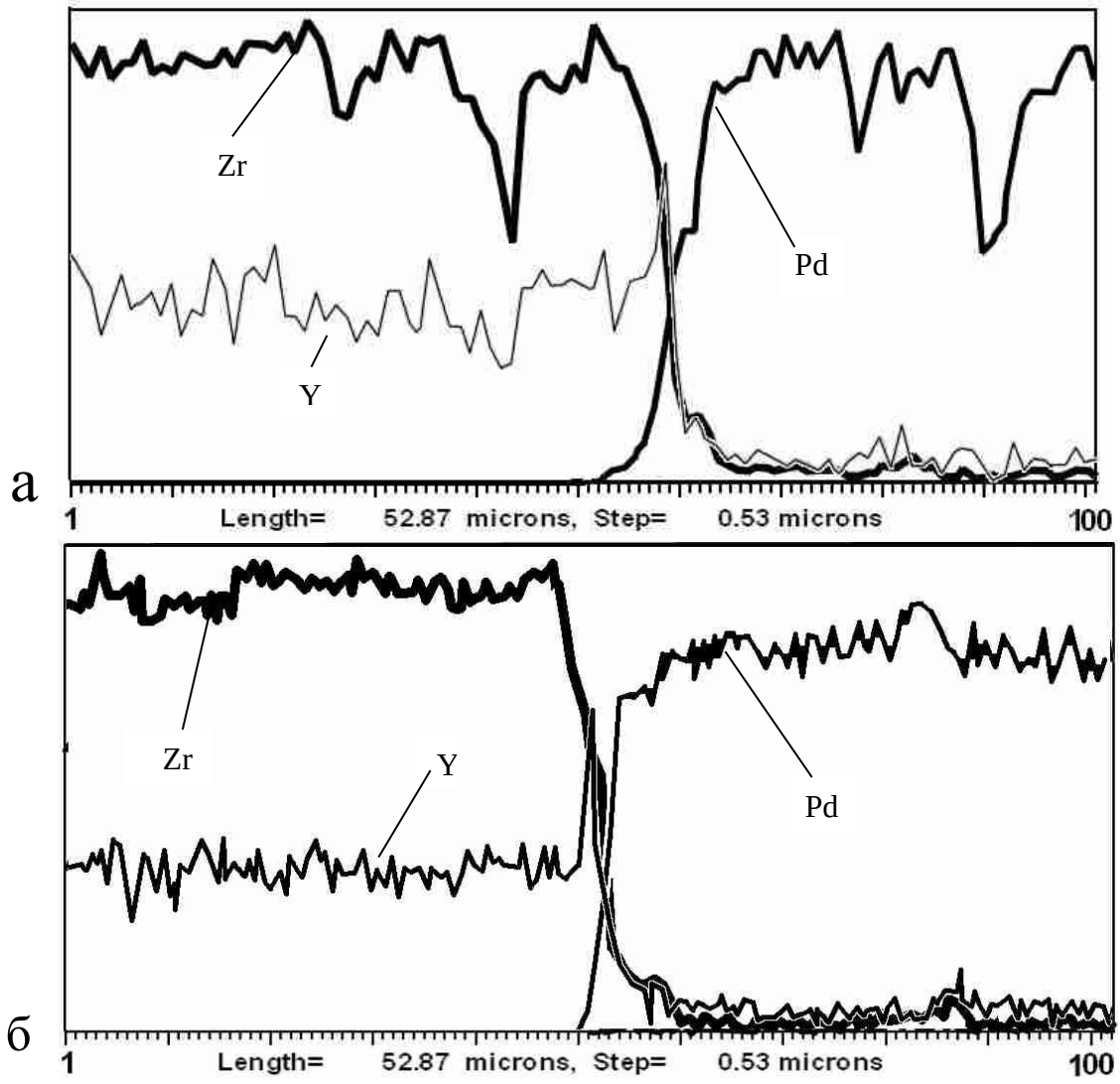


Рис. 5.8. Розподіл елементів в контактній області оксид/метал після експериментів по змочування паладієм діоксиду цирконію протягом 5 хв: а – стехіометричного; б – нестехіометричного

Поблизу контактної межі помітні «сходинки» на кривих розподілу не лише цирконію, але й ітрію, крім того, вміст ітрію на поверхні ZrO_2 значно

вище, ніж в об’ємі, можливо, ітрій розчиняється в розплаві паладію не так інтенсивно, як цирконій тому його концентрація на поверхні твердого оксиду росте. Істотних відмінностей в розмірах «сходинок» для стехіометричного і нестехіометричного діоксиду цирконію не спостерігається.

Результати для витримки 15 хв представлені на рис. 5.9.

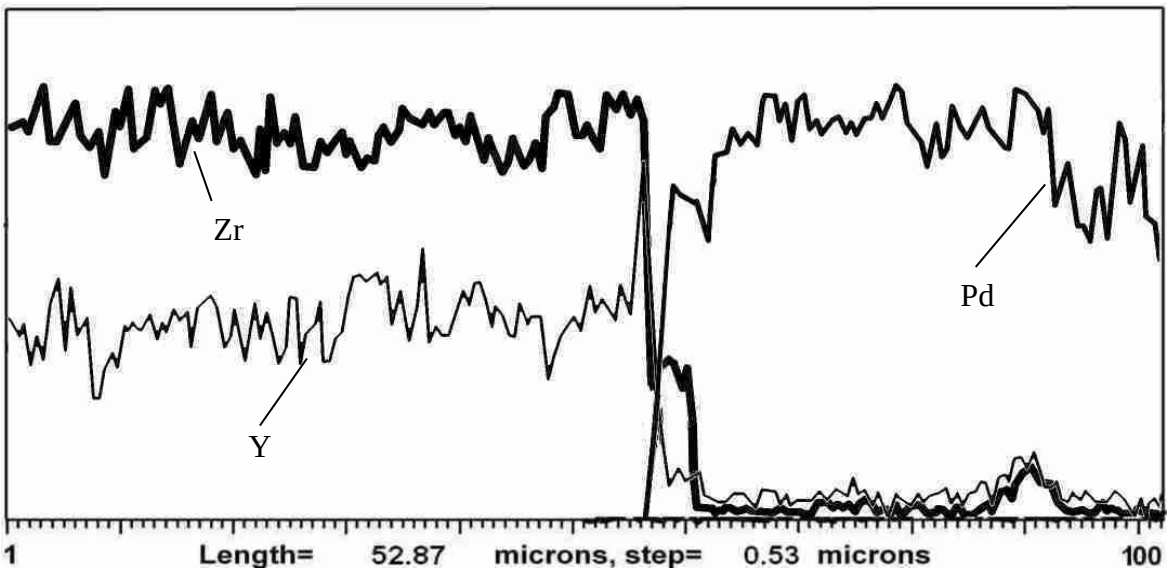
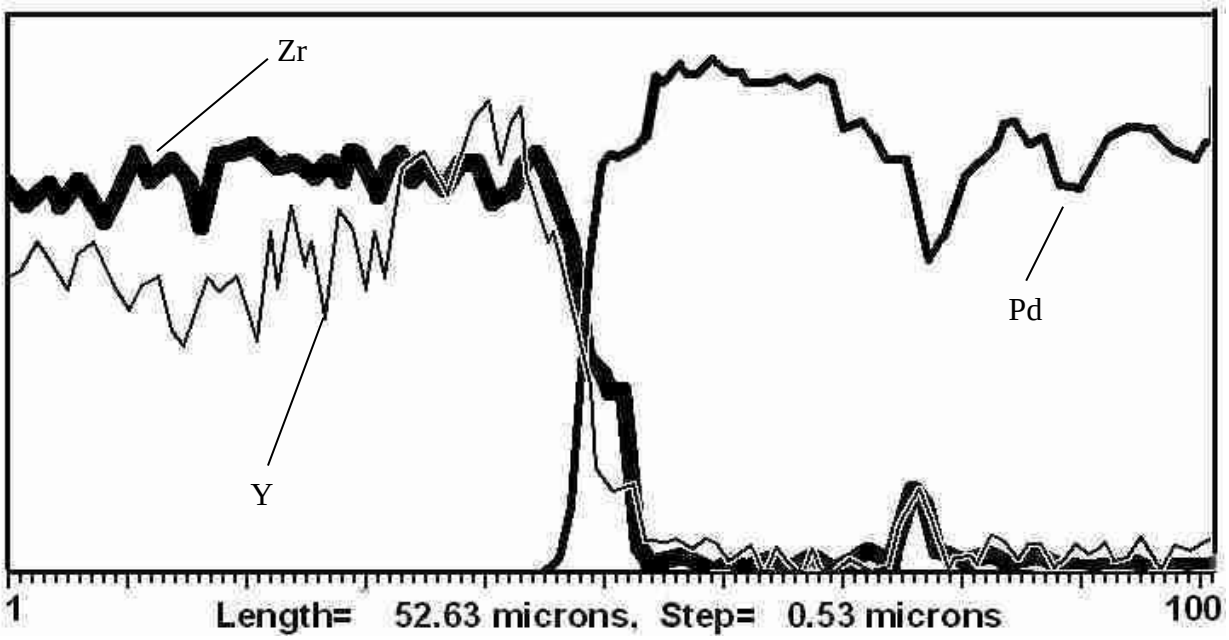


Рис. 5.9. Розподіл елементів в контактній області оксид/метал після експериментів по змочування паладієм стехіометричного діоксиду цирконію протягом 15 хв

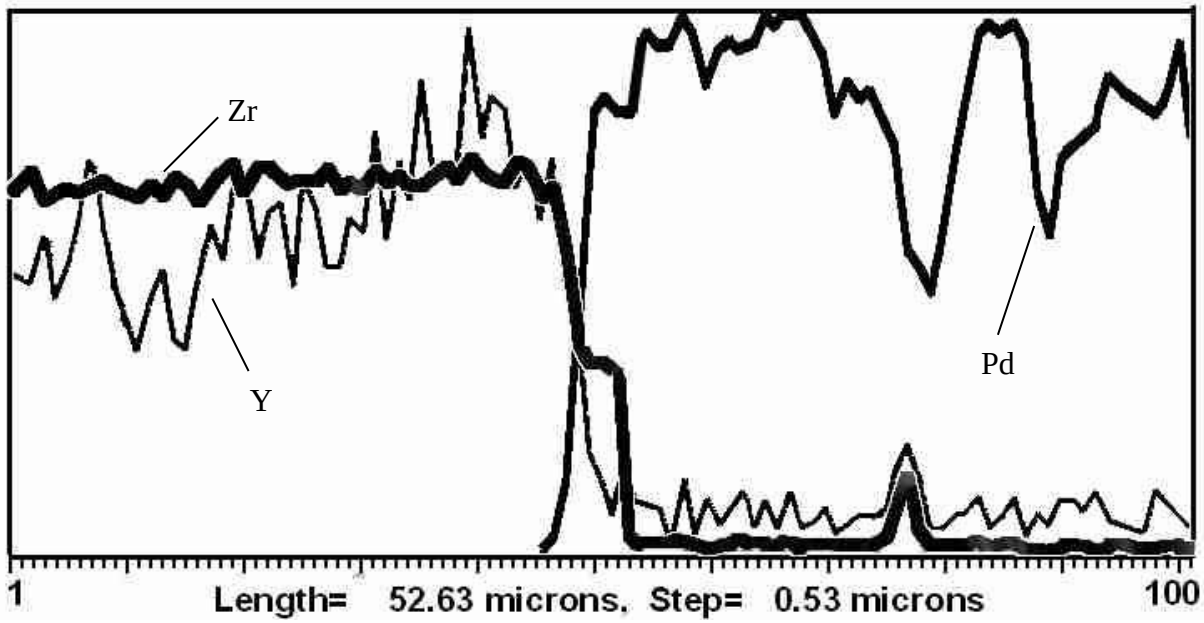
Також помітна «сходинка» на кривій розподілу цирконію, висота «сходинки» збільшується, ймовірно, розчинення цирконію в паладії відбувається досить інтенсивно. Крім того, концентрація ітрію на поверхні оксиду також підвищена.

На рис. 5.10 представлено розподіл елементів в контактній області оксид/метал після експериментів по змочування діоксиду цирконію (стехіометричного і нестехіометричного) розплавом паладію в вакуумі, час витримки 30 хв. Ширина «сходинки» як для стехіометричного, так і для нестехіометричного зразка практично не змінилася, в порівнянні з часом витримки 15 хв, хоча висота незначно виросла, тобто, процес розчинення цирконію дійсно сповільнюється. Таким чином, для перших 5 хв взаємодії

паладію з ZrO_2 зростає ширина «сходинки», далі до 15 хв її висота, після чого суттєвих структурних змін не спостерігається.



а



б

Рис. 5.10. Розподіл елементів в контактній області оксид - метал після експериментів по змочування діоксиду цирконію паладієм протягом 30 хв:
а – стехіометричного; б – нестехіометричного

Підвищена концентрація ітрію на поверхні ZrO_2 після взаємодії з паладієм може призводити до формування нових фаз. Щоб перевірити це

припущення, було проведено наступний експеримент: зразок з монокристалічного ZrO_2 за допомогою спеціального пристрою опустили в розплав паладію в вакуумі, витримали протягом 30 хв, після чого витягли і витримали при температурі досліду 15 хв. Незначна кількість паладію, що залишився на поверхні зразка, за цей час випарувалася, і відкрився перехідний шар. З боку поверхні, що контактувала з розплавом, була відрізана пластинка товщиною 2 мм, далі її подрібнили і дослідили отриманий порошок рентгенографічним методом. Розрахунок дифрактограми представлений в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Розрахунок дифрактограми поверхневого шаруZrO_2 після взаємодії з паладієм

№ максимуму	2θ, °	d, Å	Фаза
1	28,25	3,159	—
2	30,87	2,962	ZrO_2 (111) $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (111)
3	31,28	2,860	—
4	34,70	2,585	$ZrO_{2\ мон}$ (002) $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (200)
5	35,21	2,949	$ZrO_{2\ мон}$ (200)
6	50,25	1,816	$ZrO_{2\ тетр}$ (202) $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (220)
7	50,54	1,806	$ZrO_{2\ тетр}$ (220)
8	59,45	1,555	$ZrO_{2\ тетр}$ (113) $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (311)
9	60,07	1,540	$ZrO_{2\ тетр}$ (131)
10	62,78	1,480	$Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (222)
11	74,3	1,276	$ZrO_{2тетр}$ (400) $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (400)
12	79,31	1,208	—
13	81,71	1,178	$Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (331)
14	82,31	1,171	$Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (420)
15	95,0	1,046	$Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (422)
16	101,68	0,994	$Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (511)
17	103,3	0,983	—

Таким чином, в поверхневих шарах ZrO_2 після взаємодії з паладієм були виявлені наступні фази: діоксид цирконію (кубічний і тетрагональний), $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ і фаза, дифракційних ліній якої не було виявлено в систематичних каталогах (максимуми на дифрактограмі № 1, 3, 12 і 17). Сполука $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ являє собою повністю стабілізований оксидом ітрію діоксид цирконію і утворюється, очевидно, внаслідок розчинення цирконію в паладії, піки на кривих розподілу ітрію (рис. 5.8-5.10), ймовірно, відповідають цій фазі.

В роботі [226] описано утворення інтерметалідної фази $PdZr_2O_x$ при взаємодії паладію з діоксидом цирконію, проте в систематичних каталогах відсутні дані щодо цієї речовини. Можливо, що неідентифіковані максимуми на дифрактограмі відносяться саме до неї. В [226] також зазначено утворення і швидке випаровування PdO при взаємодії ZrO_2 з паладієм, а в експериментах по змочуванню інтенсивність випаровування паладію була досить високою, втрата маси становила до 25 %, що істотно вище, ніж при переплавці в вакуумі або в експериментах по змочуванню паладієм Al_2O_3. Можна припустити, що формування та інтенсивне випаровування оксиду паладію дійсно відбувалося, принаймні у експерименті з опусканням зразка ZrO_2 у розплав паладію.

Таким чином, уповільнення процесу відновлення стехіометрії при взаємодії ZrO_2 з розплавом паладію може бути пояснено формуванням в зоні контакту перехідного шару інтерметалічних сполук системи паладій-цирконій-кисень, які перешкоджають розчиненню цирконію в паладії.

Однак можлива й інша причина спостережуваного потемніння підкладок з ZrO_2 при збільшенні часу витримки. Темні області безпосередньо під краплями утворюються при взаємодії з діоксидом цирконію металевих розплавів, що містять елементи з високою спорідненістю до кисню, такі, як титан або цирконій ([504]; рис. 5.1, 5.4). Тобто, краплі, представлені на рис. 5.5, містять активний компонент. Паладій, згідно обговорюваної гіпотези, розчиняє цирконій з підкладки, тобто утворюється розплав, який має підвищену спорідненість до кисню, саме цей цирконій може окиснюватися киснем з підкладки з утворенням темної області нестехіометричного діоксиду цирконію.

Ймовірно, процес йде не при температурі експерименту, а при охолодженні, в тій області температур, коли просте нагрівання у вакуумі не призводить до втрати кисню діоксидом цирконію, достатньої для його потемніння, проте в разі контакту з активним металом утворюються нестехіометричні фази поблизу зони контакту. Тобто, потемніння відбувається за такою схемою: при температурах близько 1600 °С діоксид цирконію втрачає кисень, «надлишковий» цирконій розчиняється в паладії, завдяки чому, з одного боку, відновлюється стехіометрія оксиду, з іншого боку утворюється розчин цирконію в паладії; при охолодженні кисень перестає відтікати з підкладки в вакуум і окиснює раніше розчинений в паладії цирконій, завдяки чому під застиглою краплею формується темна область. Підвищена концентрація цирконію безпосередньо на межі оксид-метал («сходинки» на концентраційних кривих) може свідчити про адсорбцію цирконію на підкладці або ж про формування відносно тугоплавких інтерметалідів безпосередньо під час експерименту.

5.2.2. Взаємодія ZrO_2 з платиною

В першу чергу необхідно зазначити, що краплі платини розтікалися по поверхні ZrO_2, що було помітно по збільшенню діаметра підошви краплі, рівноважні крайові кути змочування становили 65-70°. Цей ефект розглянуто окремо.

Також, після взаємодії з розплавом платини підкладки з діоксиду цирконію мали білий колір, незалежно від часу витримки, структури підкладки (досліджувався монокристалічний і керамічний ZrO_2) або кольору підкладки до експерименту (досліджувалися як спочатку «білі», тобто стехіометричні, так і відпалені у вакуумі при 1900 °С «чорні», нестехіометричні зразки діоксиду цирконію).

На шліфах помітне деяке потемніння підкладок безпосередньо під краплею (рис. 5.11, 5.12).

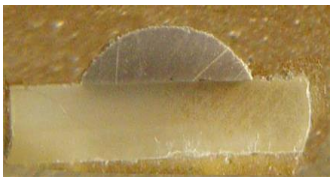


Рис. 5.11. Потемніння монокристалічного ZrO_2 під застиглою на його поверхні краплею платини

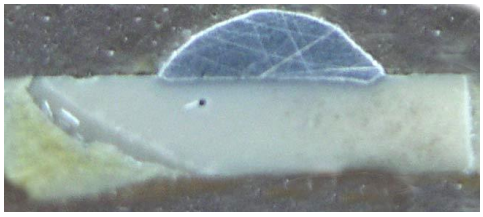


Рис. 5.12. Потемніння ZrO_2-кераміки під застиглою на її поверхні краплею платини

Особливо цікавий зразок на рис. 5.12, де представлений шліф керамічного зразка: помітно, що темна область під краплею має чітку межу, як у випадку взаємодії ZrO_2-кераміки з активними металевими розплавами (рис. 5.1, 5.4), в той час як для монокристалічних зразків межа темної області розмита, має місце градієнт потемніння (рис. 5.11). Також важливо зазначити, що підкладка з ZrO_2-кераміки розчинилася в платині, що помітно навіть неозброєним оком.

Шліфи крапель платини, застиглих на поверхні ZrO_2, були досліджені методами скануючої електронної мікроскопії. Отримані результати представлені на рис. 5.13 у вигляді кривих розподілу елементів в міжфазній області оксид/метал.

Таким чином, на концентраційних кривих розподілу цирконію також помітні «сходинки» поблизу поверхні оксиду, хоча ці «сходинки» дуже нечіткі і однозначно визначити їх ширину важко. Проте, помітно, що ширина «сходинки» зростає зі збільшенням часу витримки, причому, на відміну від експериментів з паладієм, де найбільша ширина «сходинки» становила близько 2 мкм, для платини ріст ширини «сходинки» не припинявся, тобто перехідний

шар не відіграє роль захисного покриття. Ймовірно це пов’язано з більш високою температурою експериментів, тобто з більшою інтенсивністю дифузійних процесів для контактної пари платина – діоксид цирконію, ніж для контактної пари паладій – діоксид цирконію.

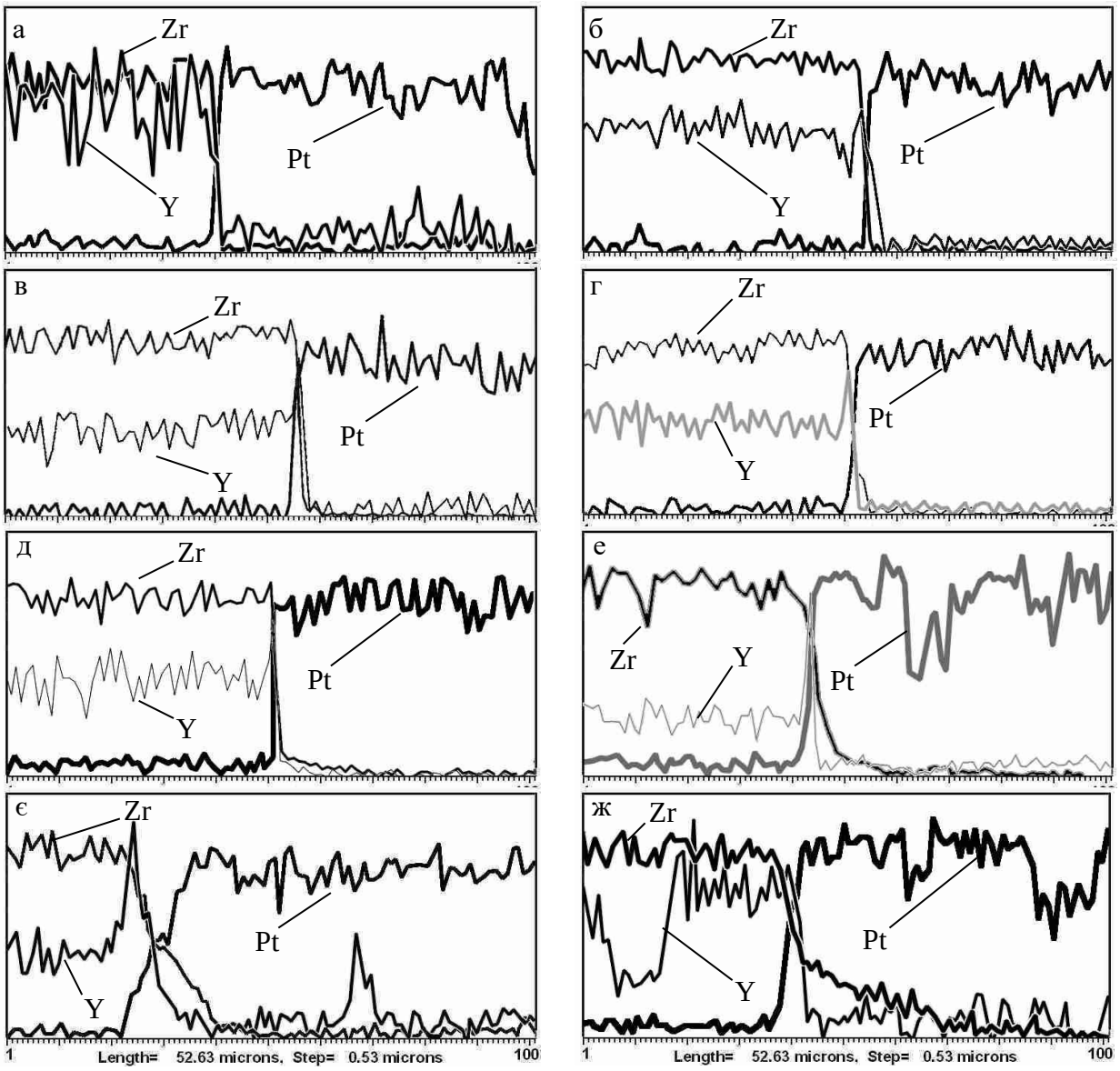


Рис. 5.13. Розподіл елементів в контактній області оксид/метал після експериментів по змочування діоксиду цирконію платиною: а – 1 хв на «білому»; б – 1 хв на «чорному»; в – 5 хв на «білому»; г – 5 хв на «чорному»; д – 10 хв на «чорному»; е – 30 хв на «білому»; є – 30 хв на «чорному»; ж – 60 хв на «білому»

Також слід зазначити наявність піків на концентраційних кривих розподілу ітрію в приповерхневих шарах оксиду, для зразків з часом витримки 1 хв ці піки непомітні, проте зі збільшенням витримки стають все більш чіткими, для зразка з витримкою 60 хв пік на графіку розподілу ітрію набуває вигляду широкого максимуму. Очевидно у випадку платини також відбувається насичення поверхневих шарів ZrO_2 ітрієм внаслідок переходу частини цирконію в розплав.

Також досліджувався підкладки з ZrO_2-кераміки, стабілізованої 2,5 ат. % діоксиду церію, щоб оцінити вплив складу оксидноцирконієвого матеріалу на процеси, які відбуваються при його контакті з платиною. Вивчалися стехіометричний і отриманий відпалом у вакуумі нестехіометричний стабілізований CeO_2 діоксид цирконію. На рис. 5.14 представлені відповідні фотографії крапель для різного часу витримки.

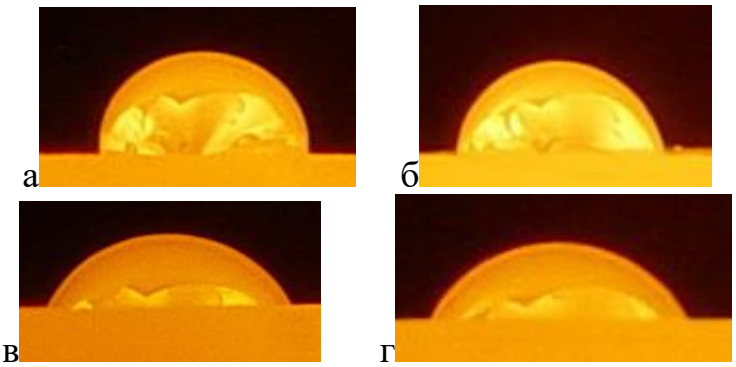


Рис. 5.14. Фотографії крапель платини на поверхні кераміки з ZrO_2, стабілізованого CeO_2 (1800 °С, вакуум): а – стехіометричний діоксид цирконію, після плавлення платини; б – нестехіометричний діоксид цирконію, після плавлення платини; в – стехіометричний діоксид цирконію, витримка 30 хв; г – нестехіометричний діоксид цирконію, витримка 30 хв

Безпосередньо після плавлення крапель на стехіометричній підкладці крайовий кут змочування платиною склав 95° (рис. 5.14 а), на нестехіометричній 79° (рис. 5.14 б).

Однак, так само, як і в випадку ZrO_2, стабілізованого Y_2O_3, після витримки 30 хв крапля платини на стехіометричному ZrO_2 розтеклася, що помітно по збільшенню діаметра її основи. При цьому крайовий кут змочування зменшився до 70° (рис. 5.14 в). Більш того, крапля на нестехіометричному ZrO_2 також дещо розтеклася, крайовий кут змочування склав 63° (рис. 5.14, г), що досить близько до його значення на стехіометричному. Однак в роботі [504] помітного розтікання краплі по поверхні діоксиду цирконію не спостерігалося, незважаючи на тривалу витримку.

Ці експерименти відрізняються від проведених в роботі [504] масою досліджуваних крапель: в [504] використовувалися наважки більше 1 г платини, а в цих експериментах близько 0,3 г. Тому були проведені досліди по змочуванню ZrO_2-кераміки краплями платини різної маси. Для більшої наочності досліджувалися по два зразка в одному експерименті: крапля вагою 0,1 г з краплею вагою 0,0272 г, крапля вагою 0,316 г з краплею вагою 0,019 г, а краплі вагою 0,179 і 0,054 г розташовувалися одночасно на одній підкладці. Результати представлені на рис. 5.15 у вигляді кривих розтікання крапель платини по поверхні кераміки.

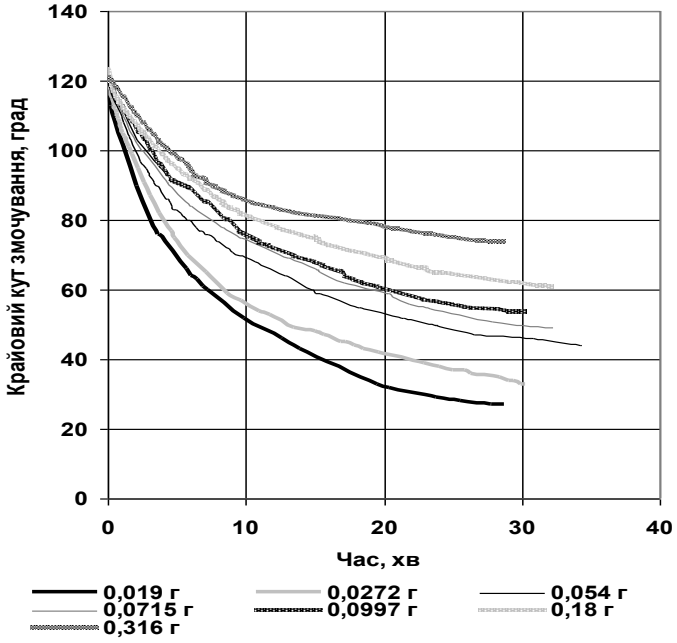


Рис. 5.15. Кінетика розтікання платини по поверхні ZrO_2-кераміки для крапель різної ваги при 1800 °С в вакуумі

Видно, що малі краплі розтікаються щвидше, ніж великі. Необхідно задзначити, що крайовий кут змочування зменшувався саме внаслідок розтікання краплі по підкладці, а не її випаровування, проникнення платини вглиб кераміки чи інших процесів, оскільки, як добре помітно на рис. 5.14, разом зі зменшенням крайового кута змочування ZrO_2-кераміки платиною істотно збільшувався також і діаметр підошви платинової краплі. Таким чином, можна зробити висновок, що кінетика розтікання платини по поверхні діоксиду цирконію дійсно залежить від ваги (точніше розміру) крапель платини.

Залежність крайового кута змочування ZrO_2 платиною від ваги краплі для часу витримки 30 хв наочно показана на рис. 5.16. Чітко видно, що менші краплі платини за інших рівних умов краще змочують поверхню ZrO_2. Також необхідно уточнити, що мова йде саме про кінетику, а не про стан рівноваги.

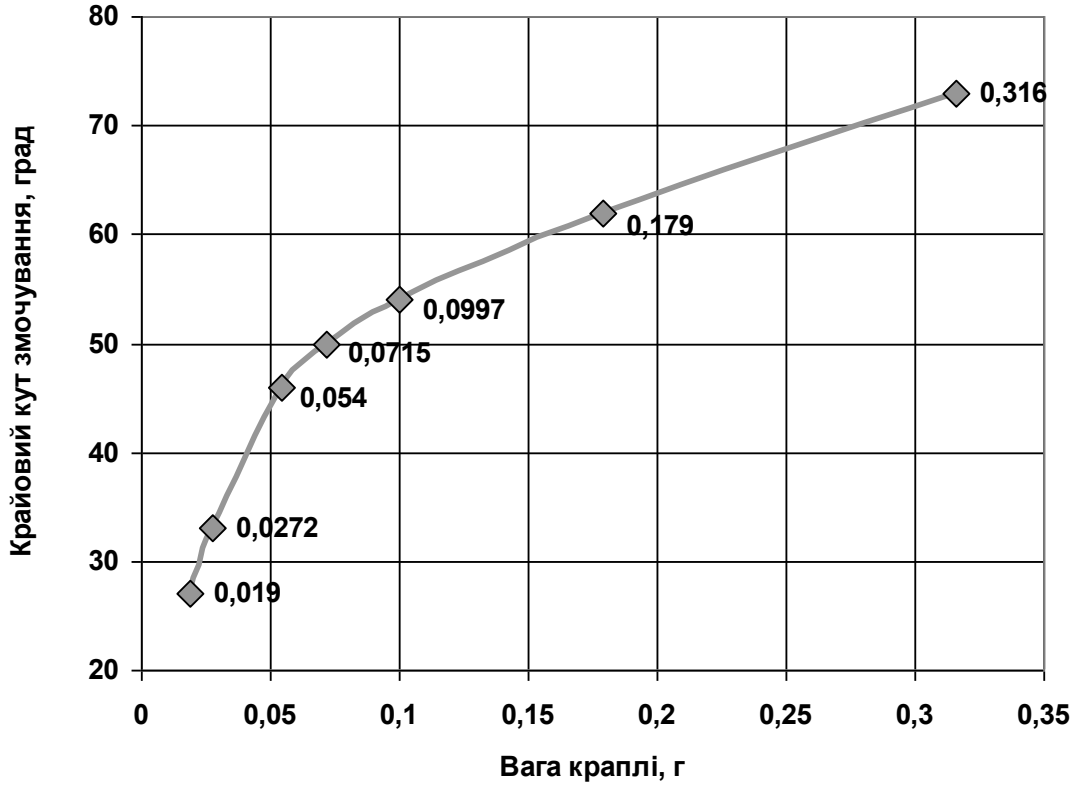


Рис. 5.16. Залежність змочування ZrO_2 платиною від маси наважки платини при 1800 °С і витримці 30 хв

Крім ваги крапель, варіювалися також розміри, тобто і вага, підкладок, проте істотного впливу на розтікання не виявлено.

Були виготовлені шліфи крапель платини, застиглих на поверхні кераміки, і досліджені на оптичному мікроскопі. Результати представлені на рис. 5.17, помітно, що між керамікою і металом сформувалася область, яка складається з суміші темної і світлої фаз.

Таким чином, при тривалій взаємодії діоксиду цирконію з платиною утворюється досить розвинений, товстий перехідний шар, причому, чим менша вага краплі платини, тим більша товщина шару.

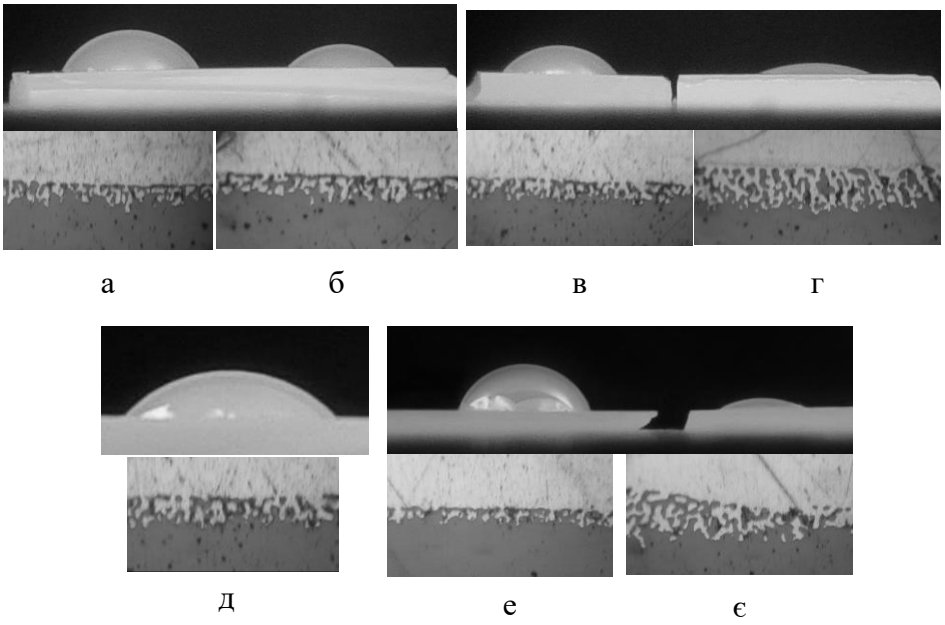
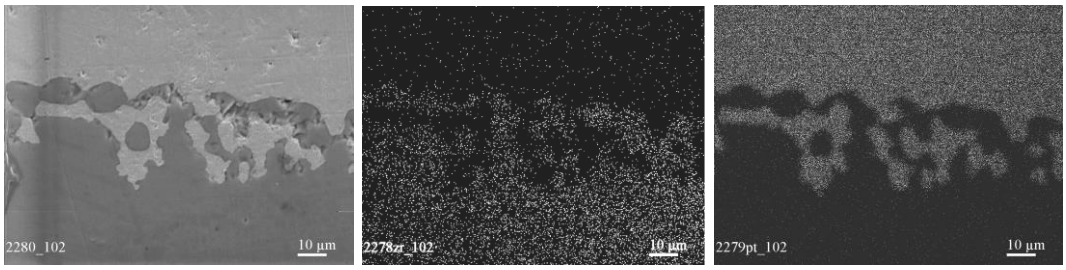


Рис. 5.17. Фотографії крапель платини на поверхні ZrO_2-кераміки після витримки 30 хв при 1800 °С у вакуумі і відповідні їм мікроструктури міжфазних областей оксид/метал, ZrO_2 знизу (× 250); маса наважок платини до досліду: а – 0,179 г; б – 0,054 г; в – 0,0997 г; г – 0,0272 г; д – 0,0715 г; е – 0,316 г; є – 0,019 г

Зразок з додослідною масою платини 0,316 г був вивчений на електронному мікроскопі, мікрофотографія шліфа і характеристичні фотографії з розподілом елементів представлені на рис. 5.18.



а б в

Рис. 5.18. Результати дослідження міжфазної області платина / діоксид цирконію за допомогою СЕМ: а – мікроструктура; б – розподіл цирконію; в – розподіл платини

Можна зробити висновок, що в перехідному шарі присутні дві фази: багата платиною і багата цирконієм, хоча в останньому випадку межі фази помітно розмиті. Складно визначити, яка з фаз є матрицею, яка включеннями, однак по оптичних мікрофотографіях, представлених на рис. 5.17 можна припустити дендритну структуру перехідної області, причому дендрити містять фазу, багату цирконієм.

Щоб визначити склад фаз, присутніх в системі після взаємодії розплаву платини з діоксидом цирконію, був виготовлений спеціальний зразок для рентгенографічних досліджень: приготована суміш порошків платини і діоксиду цирконію, частково стабілізованого в тетрагональній фазі 3 ат. % оксиду ітрію, з розрахунку 30 мас. % платини, суміш була відпресована при 250 МПа, заготовку відпалили в вакуумі при 1800 °С протягом 60 хв. Спечений зразок досліджували рентгенографічним способом, отримана дифрактограма представлена на рис. 5.19.

Таким чином, в системі присутні тільки платина і діоксид цирконію, інших фаз не виявлено. Однак необхідно зазначити, що діоксид цирконію присутній в двох модифікаціях, моноклінній і тетрагональній, в той час як вихідний порошок містив лише тетрагональну фазу.

Спостережуваним ефектам можна запропонувати наступне пояснення. При нагріванні в вакуумі до температур існування розплаву платини діоксид цирконію втрачає кисень з формуванням нестехіометричних фаз, дефіцит

кисню в яких можна розцінювати, як надлишок цирконію. Цей «надлишковий» цирконій розчиняється в розплаві платини, тобто, змінюється склад рідини, а отже, і її поверхневі властивості, зокрема, присутність активного елементу (цирконію) сприяє поліпшенню змочування розплавом поверхні оксиду.

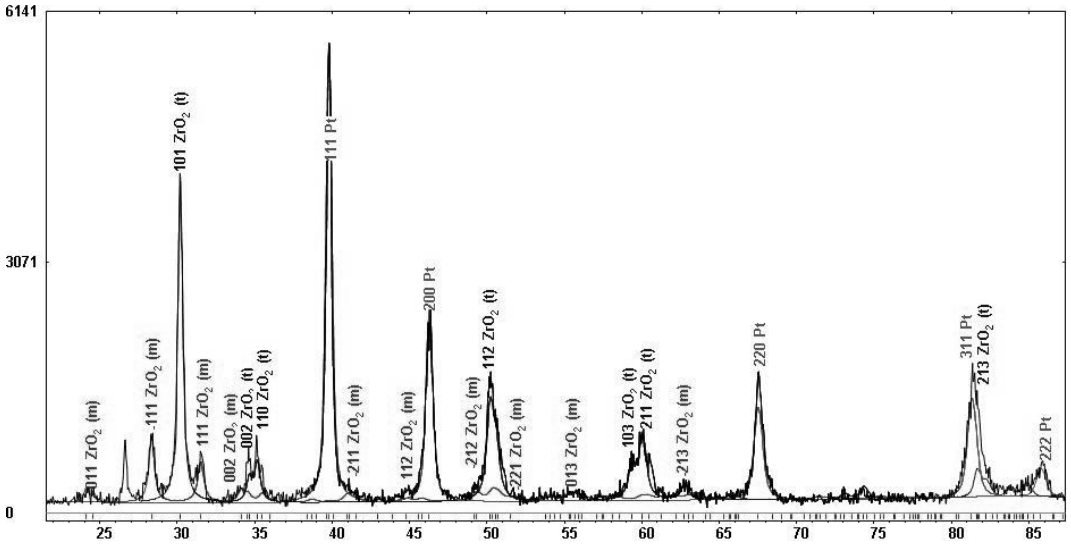


Рис. 5.19. Дифрактограма відпресованої суміші порошків платини і ZrO_2 після відпалу в вакуумі при 1800 °С протягом 60 хв

Стосовно впливу розміру краплі на змочування можна запропонувати наступні пояснення: процес розчинення цирконію в розплаві платини лімітується або дифузією цирконію через межу розділу, або швидкістю втрати кисню підкладкою при її нагріванні в вакуумі, тобто, в краплі розчиняється весь «надлишковий» цирконій до відновлення стехіометрії. У першому випадку кількість розчиненого цирконію залежить від площі міжфазної поверхні між металевим розплавом і оксидом, тоді при збільшенні діаметра підошви сферичної краплі вдвічі, площа контакту з підкладкою збільшується вчетверо, в той час, як об’єм краплі в вісім разів, оскільки площа пропорційна квадрату радіусу, а об’єм кубу радіусу. У другому випадку (якщо процес лімітується втратою кисню підкладкою) в краплі розчиняється весь «надлишковий» цирконій до відновлення стехіометрії. В обох випадках швидкість переходу цирконію з підкладки в розплав не залежить від розміру крапель, однак для

крапель менших розмірів концентрація цирконію зростає швидше, чим і пояснюється поліпшення змочування ZrO_2 і збільшення товщини перехідних шарів зі зменшенням розміру крапель. Тобто, внаслідок взаємодії в системі з ZrO_2 контактує не чиста платина, а розплав платина-цирконій, і залежність змочування від ваги краплі аналогічна, хоча і протилежна залежності змочування від концентрації активного компонента (в цьому випадку цирконію) в розплаві.

Що стосується присутності в системі моноклінної модифікації діоксиду цирконію після взаємодії платини з цирконієм, а також дендритної структури перехідних областей, то ці явища можуть бути пояснені окисненням розчиненого в платині цирконію при охолодженні, коли інтенсивного відтоку кисню в вакуум не відбувається, однак кисневі аніони все ще досить рухливі, щоб прореагувати з активним елементом на поверхні оксиду. Крім того, можливо має місце деяка «циклічність» процесу при температурах експерименту: кисень відтікає в вакуум, «надлишковий» цирконій розчиняється в платині, стехіометрія підкладки відновлюється, далі, оскільки ZrO_2 контактує з активним металевим розплавом, розчинений в цьому розплаві цирконій також окиснюється киснем з підкладки. Ймовірно, цей новостворений діоксид цирконію має дефіцит кисню, причому такий же, як і підкладка, з якої кисень пішов. Тобто, відбувається відтік з підкладки в краплю не тільки цирконію, але й кисню.

Дендритну структуру також можна було б пояснити нерівномірним розчиненням підкладки в розплаві, тобто, дендрити являють собою нерозчинений ZrO_2. На рис. 5.20 представлена мікрофотографія шліфа краплі в області її краю (додослідна вага краплі становила 0,019 г). Видно, що, хоча нижня межа перехідної області проходить нижче додослідної поверхні підкладки, тобто мало місце розчинення ZrO_2 в розплаві, верхня межа знаходиться вище цієї поверхні, тобто, структуру перехідної області важко пояснити нерівномірним розчиненням ZrO_2 в платині.

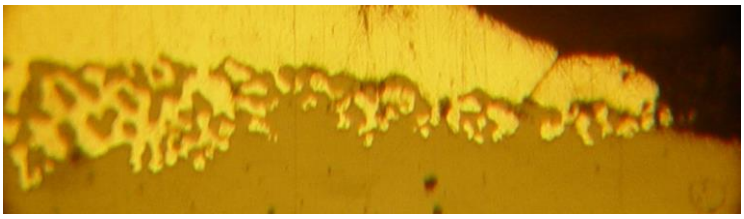


Рис. 5.20. Мікрофотографія шліфа краплі платини з додослідною вагою 0,19 г, застиглої на поверхні ZrO_2 після витримки при 1800 °С протягом 60 хв в вакуумі, ×400

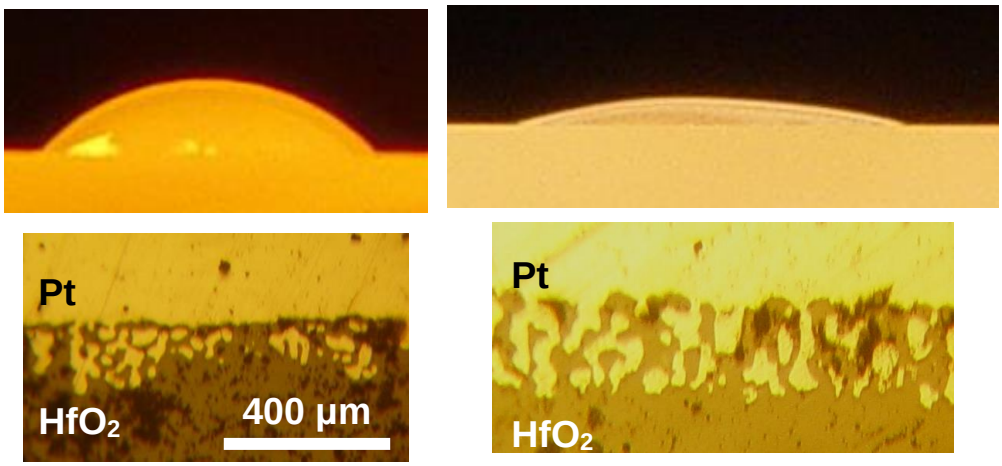
5.2.3. Взаємодія HfO_2 з платиною

Оскільки, як вже зазначалося гафній, і його сполуки, зокрема HfO_2, є хімічними аналогами цирконію і його сполук, зокрема ZrO_2, явища при контактній взаємодії HfO_2 з металами також повинні бути аналогічними, що спостерігалося в попередніх експериментах. Щоб перевірити, чи правильно це припущення для взаємодії з розплавом платини, зокрема, впливу розміру краплі, були проведені експерименти по змочуванню HfO_2 платиною при 1800 °С з масою наважок платини 0,11 г і 0,017 г.

Фотографії крапель платини на поверхні HfO_2 після витримки 30 хв, а також відповідні мікрофотографії міжфазних областей метал/кераміка, отримані на шліфах, виготовлених з цих зразків після охолодження, представлені на рис. 5.21.

На рис. 5.22 представлені криві розтікання платини по поверхні HfO_2 в залежності від часу витримки для крапель різної маси. Для наочності на цій же діаграмі тоншими лініями також показані криві розтікання крапель різної маси по поверхні ZrO_2-кераміки, отримані за результатами попередніх експериментів (рис. 5.15).

Помітно, що криві для HfO_2 проходять між кривими для ZrO_2 відповідно до маси платини, розтікання прискорюється залежно від маси платини і незалежно від того, чи є підкладкою ZrO_2- або HfO_2-кераміка.



а б

Рис. 5.21. Фотографії крапель платини на поверхні HfO_2-кераміки після витримки 30 хв при 1800 °С в вакуумі і відповідні їм мікрофотографії міжфазних областей оксид/метал, маса наважок платини до досліду: а – 0,11 г; б – 0,017 г

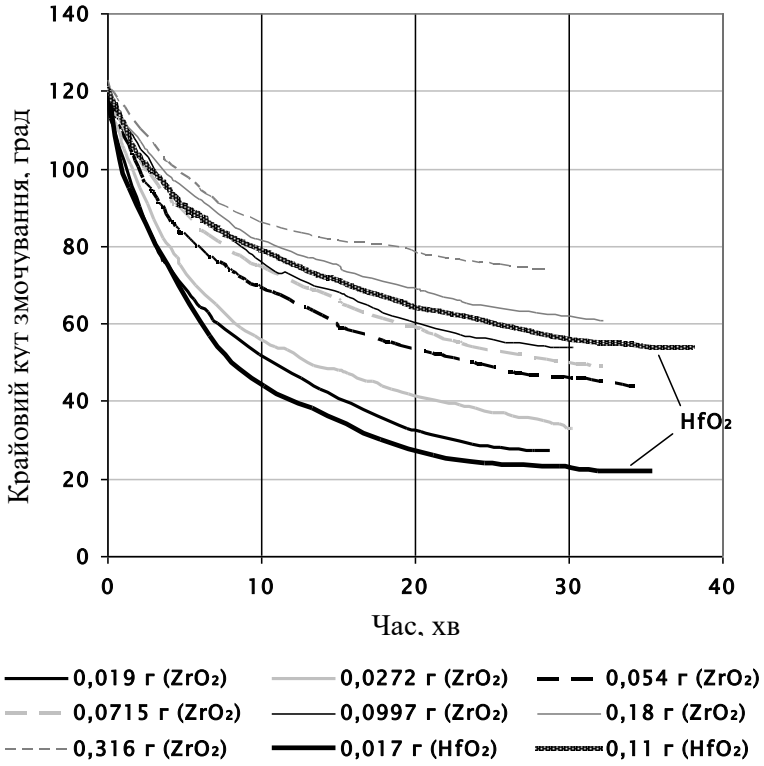


Рис. 5.22. Кінетика розтікання платини по поверхні ZrO_2-кераміки і HfO_2-кераміки для крапель різної ваги при 1800 °С в вакуумі

На рис. 5.23 представлена залежність змочування ZrO_2- і HfO_2-кераміки платиною від маси наважок платини після витримки 30 хв, дані для HfO_2

показані в вигляді точок, а для ZrO_2 у вигляді кривої, аналогічної рис. 5.16 без позначення конкретних точок. Точки для HfO_2 практично відповідають кривій, отриманій для ZrO_2.

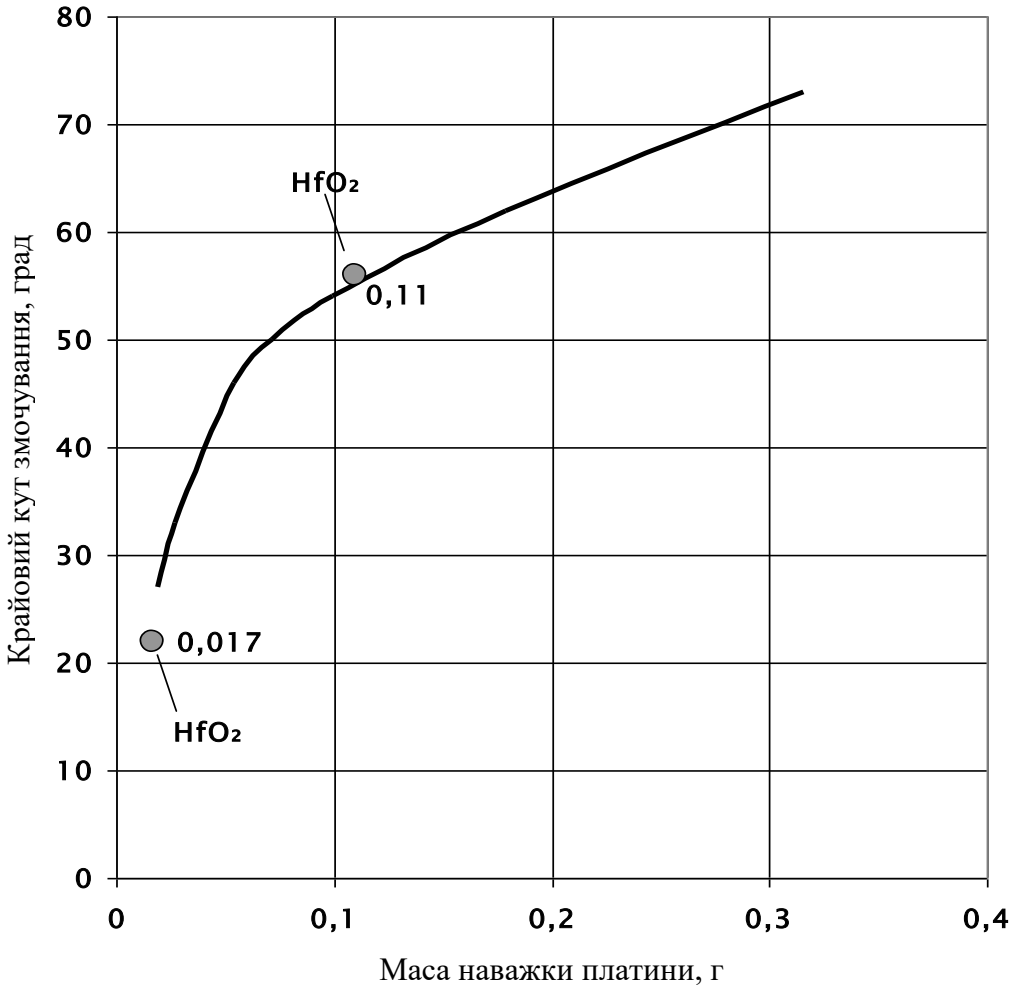


Рис. 5.23. Залежність змочування ZrO_2 і HfO_2 платиною від маси наважки платини при 1800 °С після витримки 30 хв

Таким чином, можна зробити висновок, що процеси взаємодії з платиною ZrO_2 і HfO_2 проходять за однаковими закономірностям, оскільки і кінетика розтікання платини по поверхнях цих оксидів, і будова перехідних областей на межі з платиною аналогічні.

5.3. Вплив інтенсивного відтоку кисню з матеріалів на основі ZrO_2 і HfO_2, спричиненого контактом з активним металевим розплавом, на змочування інертними металами

Описані вище дослідження показали, що при взаємодії розплаву платини з ZrO_2 і HfO_2 в вакуумі відбуваються такі процеси: з одного боку, тверді оксиди втрачають кисень з формуванням нестехіометричних фаз ZrO_{2-x} і HfO_{2-x}, з іншого боку, «надлишкові» цирконій або гафній розчиняються в платині, завдяки чому стехіометрії оксидів відновлюється, а змочування підкладок металевим розплавом покращується, загальний процес може бути описаний рівняннями:

$$ZrO_2 + Pt = (1-x)ZrO_2 + Pt\text{-}xZr + xO_2 \quad (5.4)$$

$$HfO_2 + Pt = (1-x)HfO_2 + Pt\text{-}xHf + xO_2 \quad (5.5)$$

причому значення x зростає з часом витримки.

Очевидно, що процес розчинення «надлишкових» цирконію або гафнію відбувається швидше, ніж втрата кисню досліджуваними оксидами з утворенням нестехіометричних фаз, оскільки після експериментів підкладки мають білий колір (за винятком невеликої області безпосередньо під краплею, наявність якої може бути пояснена взаємодією при нижчих температурах). Тобто, в розплаві благородного металу розчиняється увесь «надлишковий» цирконій або «надлишковий» гафній.

Як вже було зазначено, в контакті з активними металевими розплавами відтік кисню і формування нестехіометричних фаз ZrO_{2-x} і HfO_{2-x} відбувається значно інтенсивніше, ніж при нагріванні в вакуумі, тобто процеси, описані рівняннями (5.4) і (5.5), повинні прискорюватися, якщо досліджувані оксиди контактують одночасно з платиною і активним металевим розплавом (за умови, що лімітуються втратою кисню підкладками). Щоб перевірити це припущення було проведено експеримент, в якому на підкладці з ZrO_2-кераміки

розташовувалися одночасно краплі розплавів титану та платини розплавів, температура експерименту складала 1800 °С, маса наважки платини 0,291 г. Фотографії крапель при різному часі витримки представлені на рис. 5.24.

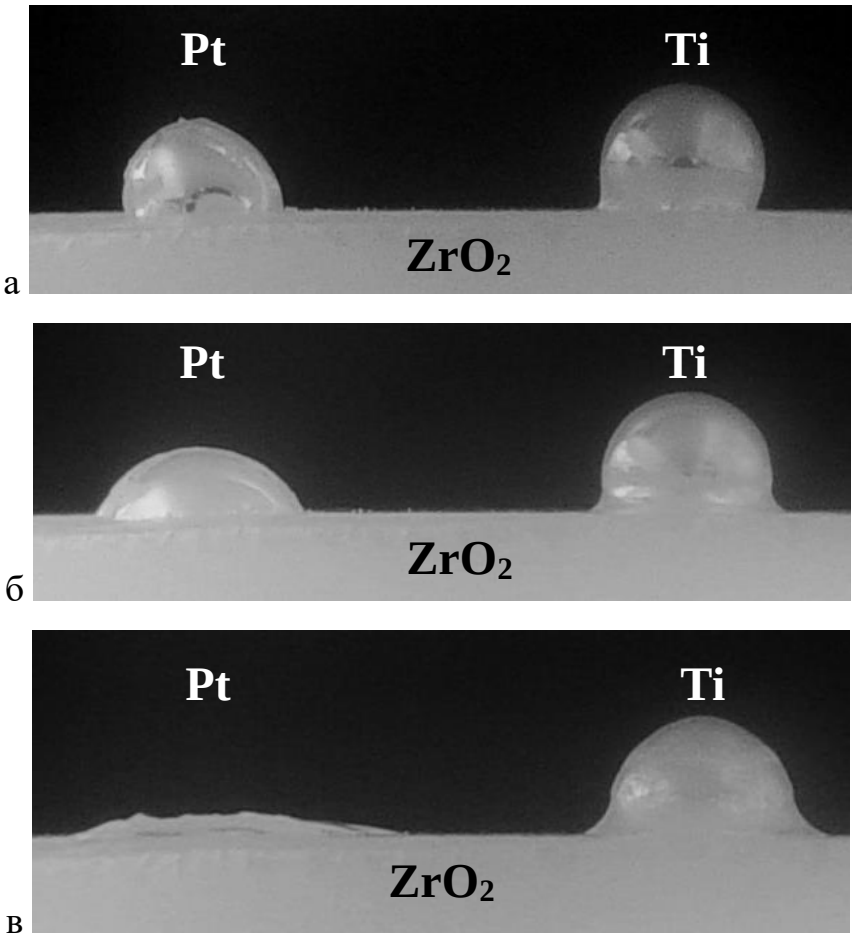


Рис. 5.24. Краплі платини і титану, розташовані на одній підкладці, 1800 °С: а – плавлення платини; б – витримка 5 хв; в – витримка 10 хв

З представлених фотографій видно, що розтікання платини дійсно інтенсифікується в присутності розплаву титану на тій же підкладці з ZrO_2-кераміки, протягом відносно короткого часу досягається практично повне розтікання. Таким чином, можна стверджувати, що процес розчинення ZrO_2 в платині і, отже, розтікання розплаву платини по поверхні ZrO_2, дійсно лімітується швидкістю втрати кисню підкладкою.

Крім того, можна зазначити наступне. В роботі [504] було встановлено, що нестехіометричний ZrO_2 змочується краще стехіометричного, однак різниця

в змочуванні була відносно невелика, ні в одному з експериментів не було досягнуто повного розтікання, як в досліді, результат якого представлений на рис. 5.24. Важливою відмінністю є те, що в [504] підкладки з нестехіометричного ZrO_2 були отримані відпалом у вакуумі до досліду, а в останньому експерименті, коли ZrO_2 контактував одночасно з розплавами титану і платини, взаємодія з титаном забезпечувала постійний відтік кисню з ZrO_2 і високий ступінь його нестехіометрії. Також, з огляду на спостереження, що підкладки з ZrO_2 зберігають або відновлюють стехіометрію внаслідок контакту з благородними металами і що процес розчинення надлишкового цирконію, який це забезпечує, лімітується втратою кисню з підкладки, можна припустити, що в експериментах роботи [504] при контакті інертного металевого розплаву з нестехіометричним діоксидом цирконію відбувається часткове розчинення «надлишкового» цирконію в розплаві, завдяки чому стехіометрія підкладки безпосередньо під краплею відновлюється. Таким чином, далі розплав контактує вже з ZrO_2, дефіцит кисню в якому відносно невеликий і менше впливає на змочування і контактну взаємодію.

Отже, щоб металевий розплав контактував з нестехіометричним діоксидом цирконію досить тривалий час, потрібно забезпечити постійний відтік кисню з підкладки, як в описаному вище експерименті, де ZrO_2 одночасно змочувався титаном і платиною. В цьому експерименті досить було розташувати на одній підкладці краплі активного та інертного металів (титану і платини), оскільки дестехіометризація відбувалася дуже інтенсивно завдяки високій температурі, крім того, температура плавлення титану нижче, ніж платини, таким чином, до моменту формування розплаву платини підкладка вже мала високий ступінь нестехіометрії завдяки взаємодії з титаном. При нижчих температурах одночасне розташування двох крапель на одній підкладці не забезпечило б достатнього відтоку кисню, оскільки розповсюдження темної області відбувається повільніше. До того ж бажано розташовувати краплі на відстані одна від одної, щоб уникнути їх злиття в умовах досліду. Тому для експериментів при нижчих температурах була розроблена і застосована схема

типу «сендвіч», представлена на рис. 5.25: на брусок з технічного титану вкладали фольгу інертного металу (міді або нікелю), вище пластину з ZrO_2- або HfO_2-кераміки товщиною 1 мм, на якій розташовувалася наважка досліджуваного інертного металу або сплаву. При нагріванні у вакуумі фольга міді або нікелю утворювала евтектику з титаном, таким чином з керамічною пластиною контактував активний металевий розплав, який взаємодіяв з оксидом, поглинаючи з нього кисень, чим і забезпечувалася висока нестехіометрія підкладки протягом усього експерименту, незважаючи на взаємодію з інертним розплавом, крапля якого розташовувалася зверху.

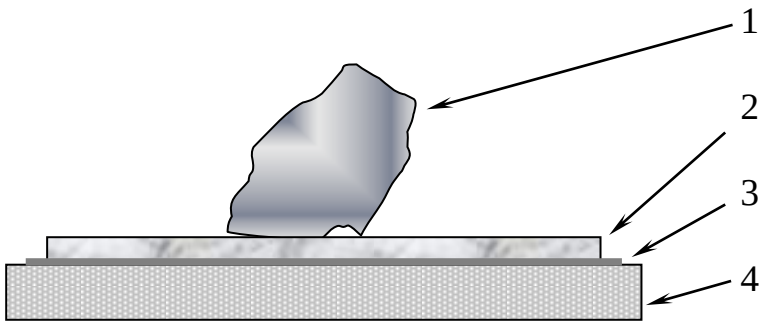


Рис. 5.25. Схема зразка типу «сендвіч» для дослідження змочування нестехіометричних діоксиду цирконію або діоксиду гафнію інертними металами в умовах постійного відтоку кисню з підкладки: 1 – інертний метал або сплав; 2 – ZrO_2- або HfO_2-кераміка; 3 – мідна або нікелева фольга; 4 – титан

5.3.1. Експерименти за схемою «сендвіч» з ZrO_2-керамікою

Експерименти на діоксиді цирконію були проведені для ряду інертних металів і сплавів: міді, срібла, нікелю, заліза, кремнію, германію, олова, Cu-17,5Ga, Cu-20Ge, Cu-20Ni. На рис. 5.26-5.36 представлені фотографії деяких крапель. Зокрема, на рис. 5.26 показана крапля міді на поверхні ZrO_2-кераміки, яка одночасно контактує з розплавом мідь-титан.

Видно, що відбувається розтікання краплі до крайового кута змочування 36° протягом 30 хв, після чого змочування помітно не змінювалося. Також

можна зазначити, що форма краплі до встановлення рівноважного крайового кута змочування відрізняється від сферичної, що свідчить про нерівномірність складу розплаву по висоті краплі. Найімовірніше, відбувається розчинення компонентів підкладки, вірогідно цирконію, в розплаві, чим і забезпечується змочування.

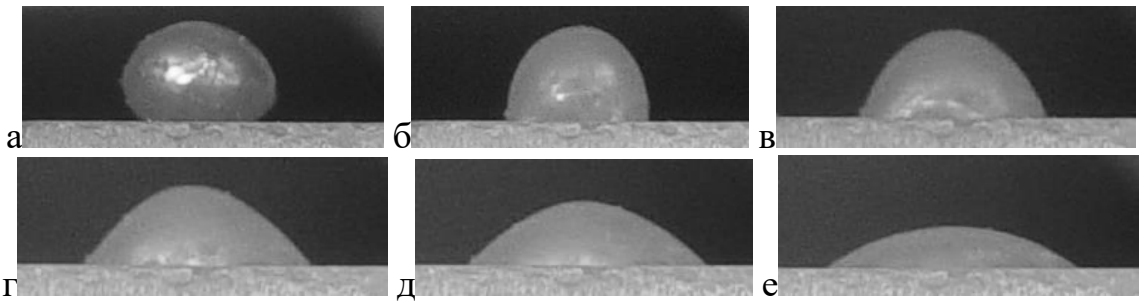


Рис. 5.26. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для збірки типу «сендвіч» Cu/ZrO_2/Cu/Ti, ZrO_2 контактує одночасно з рідкою міддю на підкладці і розплавом мідь-титан під підкладкою, 1100 ° С: а – плавлення міді; б – 5 хв; в – 10 хв; г – 15 хв; д – 20 хв; е – 30 хв

На рис. 5.27 представлена фотографія краплі нікелю на поверхні ZrO_2-кераміки, яка одночасно контактувала з розплавом нікель-титан. Також спостерігається змочування ZrO_2 нікелем деяке відхилення форми краплі від сферичної до встановлення рівноважного крайового кута змочування.

Розтікання відбувається швидше, ніж у випадку міді, рівноважний крайовий кут змочування, який складає 39°, досягається раніше, це можна пояснити більш високою температурою експерименту, що сприяє прискоренню процесів взаємодії в системі.

На рис. 5.28 представлена фотографія краплі заліза на поверхні пластини з ZrO_2-кераміки, нижня сторона якої одночасно контактувала з розплавом нікель-титан. У цій системі також спостерігається змочування підкладки з нестехіометричного діоксиду цирконію інертним металом, причому розтікання відбувається дуже швидко, ймовірно завдяки високій температурі. Також помітно формування нової твердої фази в об’ємі краплі, яке, ймовірно,

перешкоджає подальшому розтіканню розплаву, оскільки при витримці більше 5 хв краплі заліза втрачають симетричну форму.

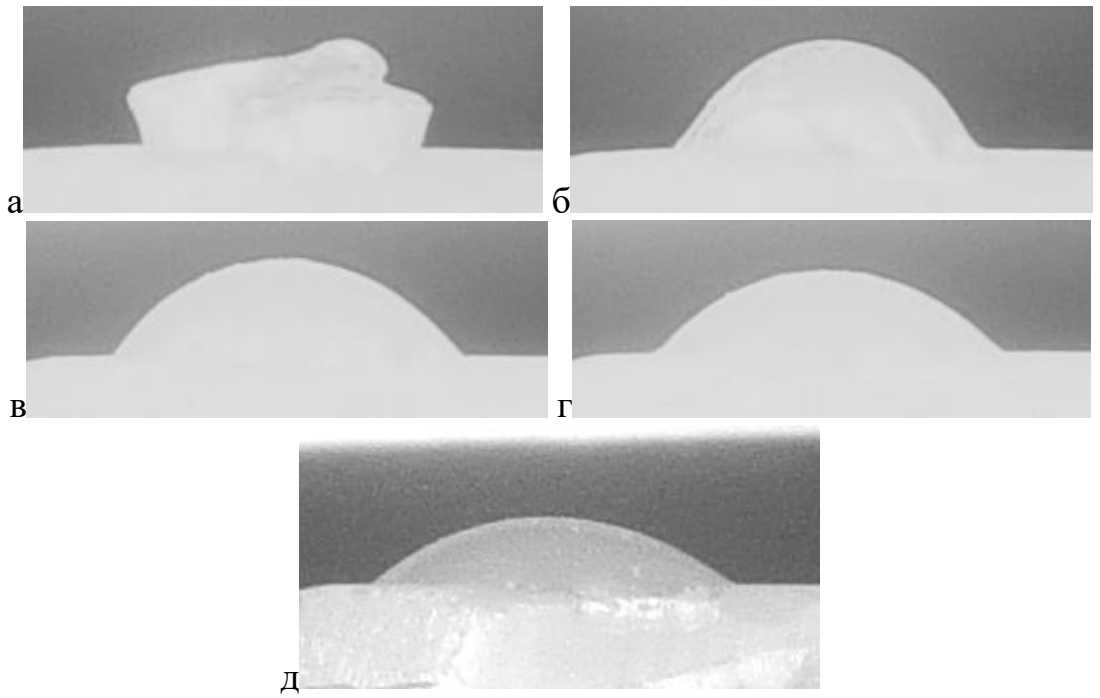


Рис. 5.27. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для збірки типу «сендвіч» Ni/ZrO_2/Ni/Ti, 1460 °С: а – плавлення; б – 0,5 хв; в – 1 хв; г – 1,5 хв; д – 2 хв

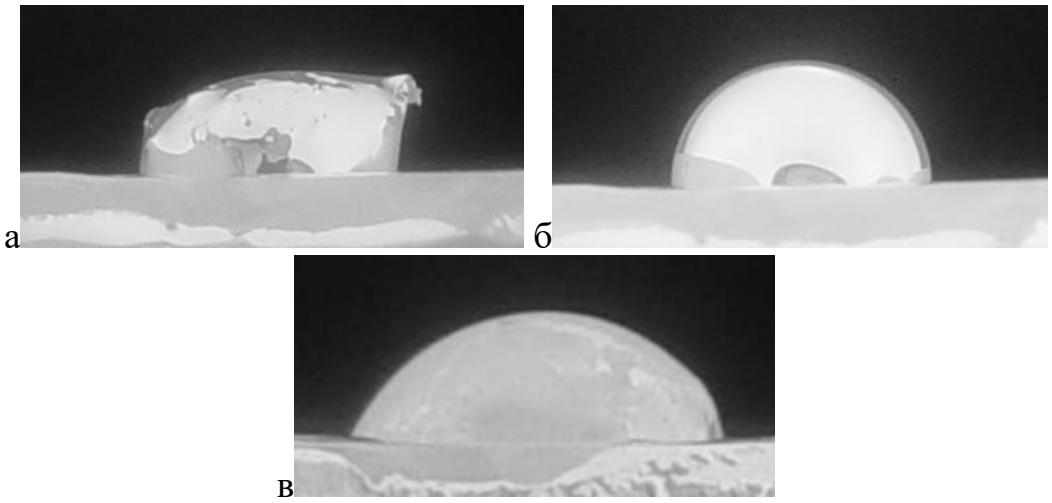


Рис. 5.28. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для збірки типу «сендвіч» Fe/ZrO_2/Ni/Ti, 1550 °С: а – плавлення; б – 1 хв; в – 5 хв

На рис. 5.29 представлена фотографія краплі срібла на поверхні ZrO_2-кераміки для за схемою «сендвіч» срібло/ZrO_2/мідь-титан, час витримки 3 хв

після плавлення краплі. Слід зазначити, що розплав срібла дуже інтенсивно випаровується у вакуумі, це ускладнює тривалі експерименти по змочуванню даної рідиною, проте, як видно на представленій фотографії, срібло також змочує підкладку з ZrO_2, нестехіометрія якої забезпечується постійним відтоком кисню завдяки контакту з активним металевим розплавом.

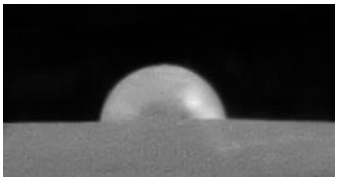


Рис. 5.29. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для збірки типу «сендвіч» Ag/ZrO_2/Cu/Ti, 1000 °C

На рис. 5.30 представлений результат експерименту за схемою «сендвіч» олово/ZrO_2-кераміка/мідь-титан у вигляді фотографій краплі при різних температурах.

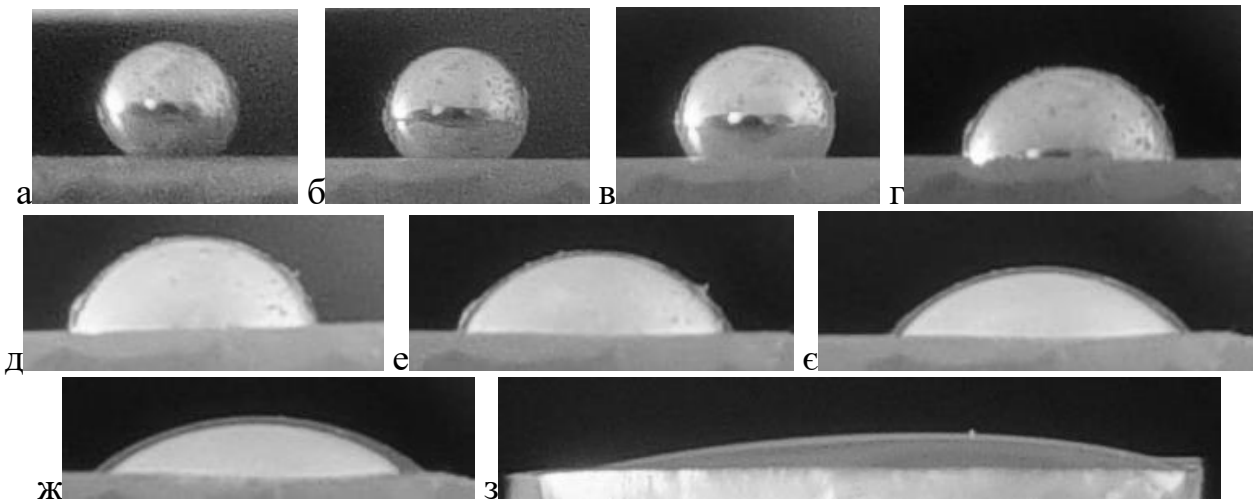


Рис. 5.30. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для схеми «сендвіч» Sn/ZrO_2/Cu-Ti: а – 600 °C, 5 хв; б – 800 °C, 5 хв; в – 880 °C, 10 с; г – 880 ° C, 75 с; д – 880 °C, 90 с; е – 880 °C, 2 хв; є – 880 °C, 3 хв; ж – 880 °C, 5 хв; з – 880 °C, 7 хв

Спочатку олово не змочує досліджувану підкладку, однак, коли температура досягає 880 °С, що відповідає температурі формування евтектики в системі мідь-титан (рис. 4.14), розплав олова інтенсивно розтікається, протягом 7 хв досягається крайовий кут змочування близько 5° (рис. 5.30, ж). Таким чином, олово змочує ZrO_2-кераміку після формування з протилежного боку металевого розплаву, що містить активний компонент, контакт з яким забезпечує постійний відтік кисню з діоксиду цирконію і, відповідно, наявність в його структурі «надлишкового» цирконію, розчинення якого в олові і сприяє змочуванню.

На рис. 5.31 представлений результат експерименту по змочуванню діоксиду цирконію, нестехіометрія якого забезпечується контактом з розплавом мідь-титан, германієм, збірка германій/ZrO_2-кераміка/мідь/титан. Германієвий розплав дуже інтенсивно розтікається по поверхні нестехіометричного діоксиду цирконію, крайовий кут змочування 25° був досягнутий протягом 3 хв, при цьому необхідно зазначити, що крапля почала розповсюджуватися по поверхні кераміки ще до повного розплавлення германію.

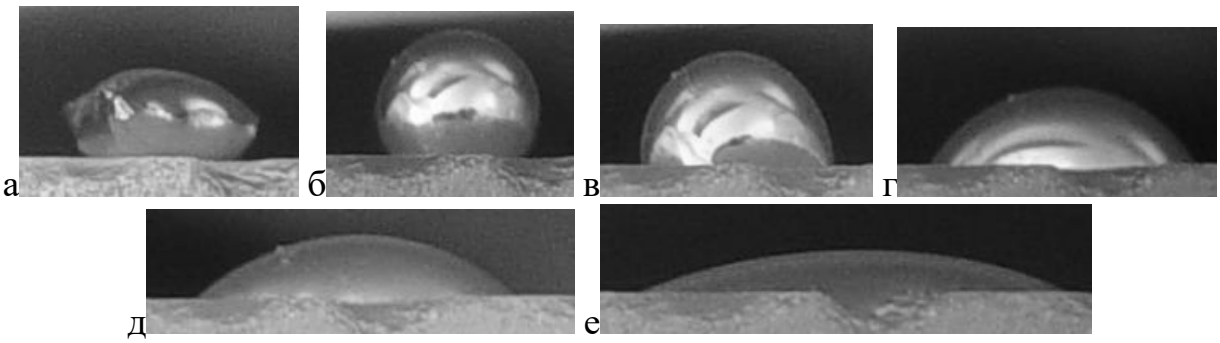


Рис. 5.31. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для збірки типу «сендвіч» Ge/ZrO_2/Cu/Ti, 1000 °С: а – плавлення германію; б – 1 хв; в – 1,5 хв; г – 2 хв; д – 2,5 хв; е – 3 хв

На рис. 5.32 представлені результати експериментів для схеми типу «сендвіч» кремній/ZrO_2-кераміка/нікель-титан. Кремній також почав змочувати поверхню ZrO_2-кераміки при плавленні, протягом однієї хвилини був досягнутий крайовий кут змочування 27°, помітно деяке відхилення форми

краплі від сферичної, що може свідчити про нерівномірний склад розплаву або навіть формування двох рідин, що не змішуються. При подальшій витримці в об’ємі краплі утворилася тверда фаза.

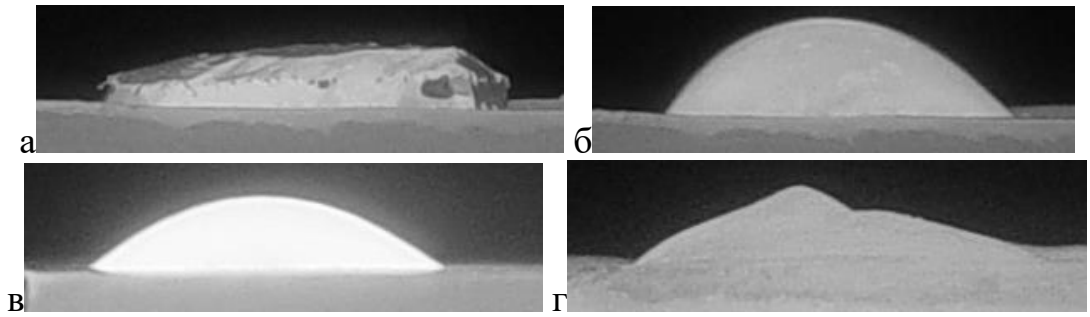


Рис. 5.32. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для збірки типу «сендвіч» кремній/ZrO_2-кераміка/нікель/титан, 1420 °С: а – плавлення кремнію; б – 0,5 хв; в – 1 хв; г – 5 хв

На рис. 5.33 представлені фотографії крапель під час експерименту зі зразком типу «сендвіч» Cu-17,5Ga/ZrO_2-кераміка/Cu-Ti

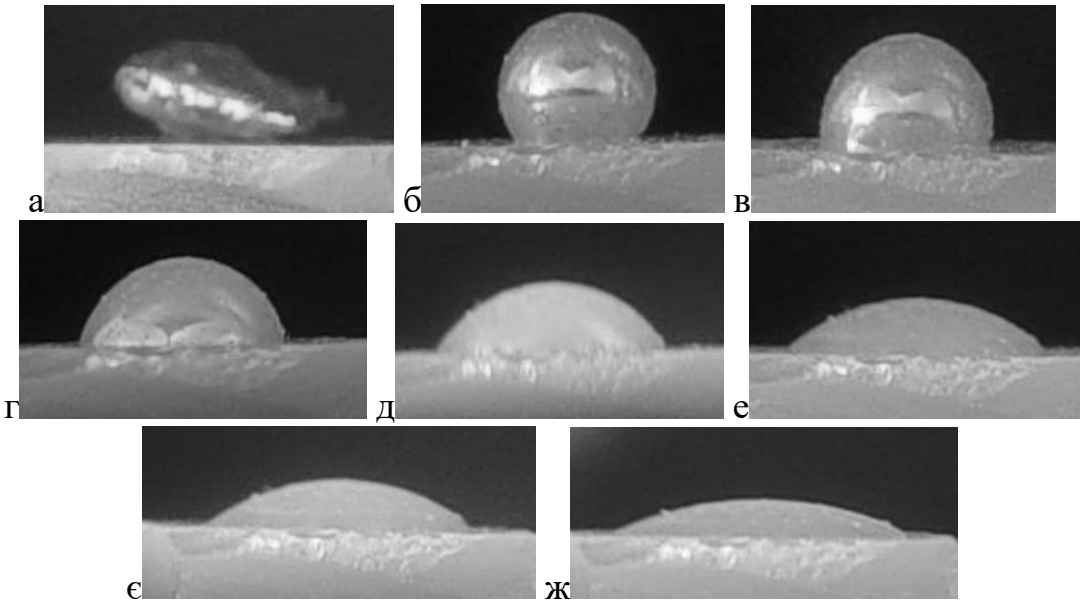


Рис. 5.33. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для збірки типу «сендвіч» Cu-17,5Ga/ZrO_2/Cu/Ti, максимальна температура експерименту 1100 °С: а – плавлення досліджуваного сплаву; б – 1 хв після досягнення 1100 °С; в – 3 хв; г – 9 хв; д – 12 хв; е – 16 хв; є – 18 хв; ж – 25 хв

. Розплав розтікається по нестехіометричному діоксиду цирконію досить повільно, проте, протягом 25 хв досягається крайовий кут змочування 25°, таким чином, кінетика змочування дещо інтенсивніша, ніж у чистої міді. Можливо це пов’язано з особливостями розчинення цирконію в розплаві, які проявляються завдяки присутності галію.

На рис. 5.34 представлені результати експерименту по змочуванню ZrO_2-кераміки розплавом Cu-20Ge в умовах, коли постійна нестехіометрія діоксиду цирконію забезпечувалася контактом з розплавом мідь-титан — використовувалася додослідна збірка типу «сендвіч» Cu-20Ge/ZrO_2/Cu/Ti.

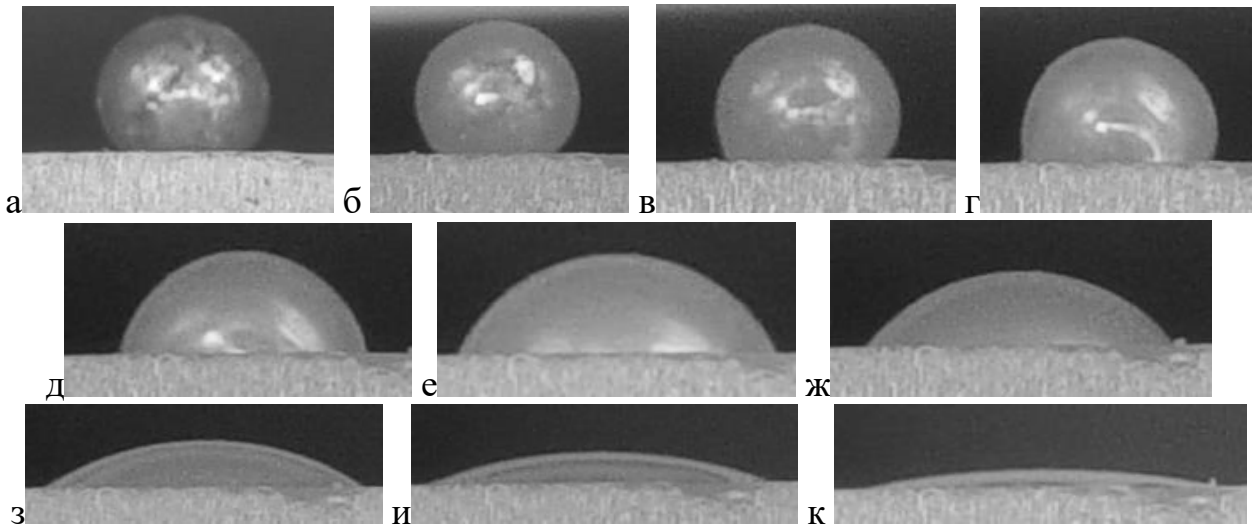


Рис. 5.34. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для збірки «сендвіч» Cu-20Ge /ZrO_2/Cu/Ti, максимальна температура експерименту 1100 °С: а – плавлення Cu-20Ge; б – 1 хв після досягнення 1100 °С; в – 2 хв; г – 3 хв; д – 4 хв; е – 5 хв; є – 6 хв; ж – 7 хв; з – 15 хв; і – 25 хв

Розплав мідь-германій змочує нестехіометричний діоксид цирконію, причому розтікання відбувається дуже інтенсивно, значно швидше, ніж в експериментах з міддю або сплавом мідь-галій, незважаючи на однакові температури досліду, протягом 7 хвилин досягається крайовий кут змочування 35°, а протягом 30 хв розплав цілком розтікається по поверхні кераміки. Таким чином, не лише чистий германій добре змочує діоксид цирконію, але і добавки германію до міді сприяють прискоренню розтікання і поліпшенню змочування.

На рис. 5.35 представлені результати експериментів по змочуванню для схеми Cu-20Ni/ZrO_2/Cu-Ti. Так само, як і в попередніх експериментах, спостерігалося змочування ZrO_2-кераміки досліджуваним розплавом, хоча розтікання відбувалося повільно, приблизно з такою ж швидкістю, як і в експерименті по змочування нестехіометричного діоксиду цирконію міддю (збірка Cu/ZrO_2/Cu/Ti). Протягом 25 хв було досягнуто крайовий кут змочування близько 60°.

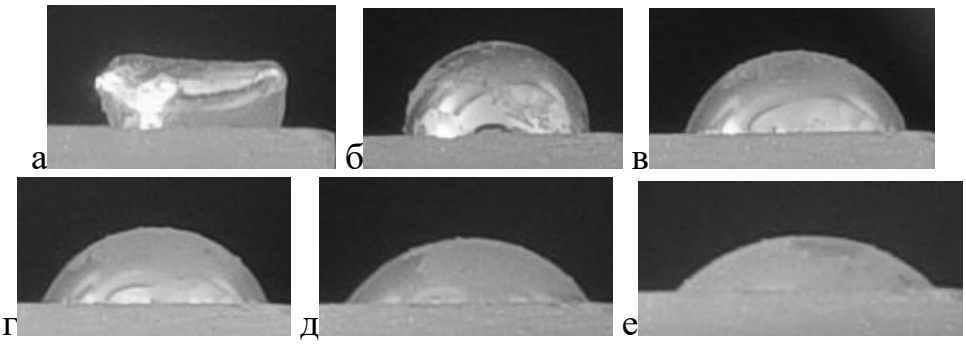


Рис. 5.35. Крапля розплаву на поверхні ZrO_2-кераміки для збірки типу «сендвіч» Cu-20Ni/ZrO_2/Cu/Ti, максимальна температура експерименту 1100 °С: а – плавлення досліджуваного сплаву; б – 1 хв після досягнення температури 1100 °С; в – 3 хв; г – 8 хв; д – 15 хв; е – 25 хв

Таким чином, високий ступінь дефіциту кисню в діоксиді цирконію, яка забезпечується взаємодією оксидної підкладки з активним металевим розплавом, сприяє змочуванню ZrO_2-кераміки розплавами інертних, в тому числі благородних, металів, хоча швидкість розтікання для різних металів різна, найменші крайові кути серед досліджених розплавів досягаються у випадку германію або сплаву, що містить германій.

З крапель, застиглих на поверхні ZrO_2-кераміки, були виготовлені шліфи і досліджені на оптичному мікроскопі. Мікроструктури перехідних областей для деяких зразків типу «сендвіч» після експериментів по змочуванню представлені на рис. 5.36. У всіх випадках очевидними є ознаки інтенсивної взаємодії між металевим розплавом і твердою оксидною підкладкою.

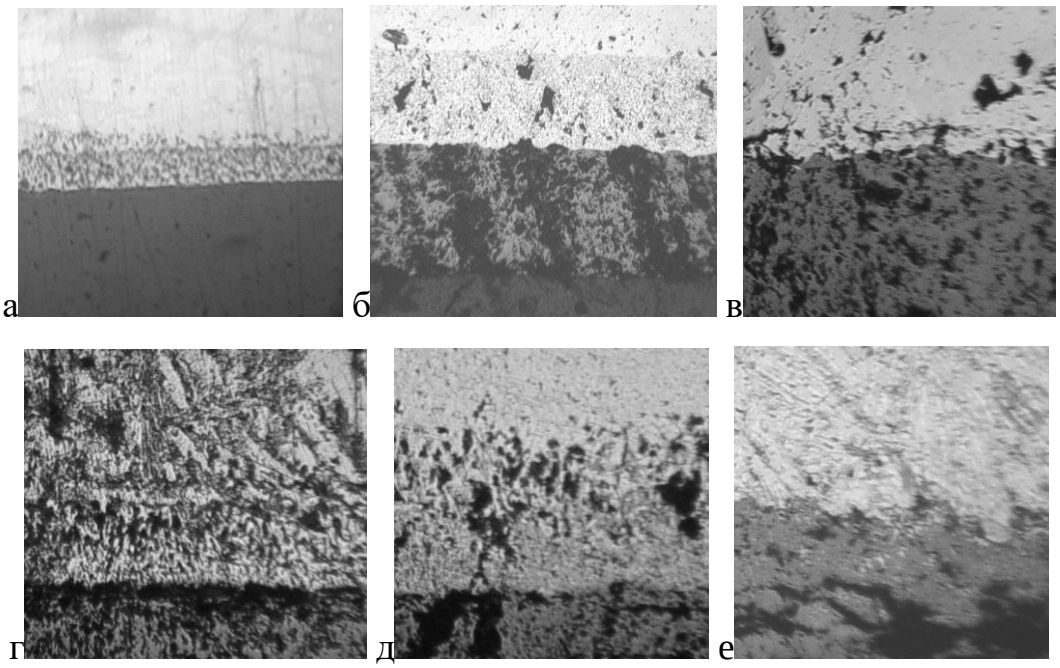


Рис. 5.36. Мікроструктури міжфазних областей між застиглими краплями і ZrO_2 після експериментів по змочування інертними металами (Me) нестехіометричного діоксиду цирконію, дефіцит кисню в якому забезпечувався контактом з активним металевим розплавом (зразки типу «сендвіч», межа Me/ZrO_2, метал вгорі, ×125): а – збірка мідь/ZrO_2-кераміка/мідь/титан; б – збірка нікель/ZrO_2-кераміка/нікель/титан; в – збірка германій/ZrO_2-кераміка/ мідь/титан; г – збірка Cu-17,5Ga/ZrO_2-кераміка/мідь/титан; д – збірка Cu-20Ni/ZrO_2-кераміка/ мідь/титан; е – збірка Cu-20Ge/ZrO_2-кераміка/мідь/титан

Для зразка збірки мідь/ZrO_2-кераміка/мідь/титан (рис. 5.36 а) можна зазначити формування двофазної структури в об’ємі краплі, це свідчить про те, що після експерименту крапля на поверхні кераміки являла собою не чисту мідь, а сплав, ймовірно сформований завдяки розчиненню цирконію. Також потрібно зазначити формування вираженого перехідного шару в міжфазній області, в структурі якого спостерігається присутність кількох фаз.

Для збірки нікель/ZrO_2-кераміка/нікель/титан (рис. 5.36 б) також помітно, що на міжфазній поверхні утворився перехідний шар складної структури з включеннями третьої фази, крім того істотно змінилася поверхнева структура ZrO_2-кераміки, зокрема, помітно підвищення пористості поверхневого шару.

На мікрофотографії зразка для збірки германій/ZrO_2-кераміка/мідь/титан (рис. 5.36 в) помітно істотне розчинення кераміки в розплаві, розпушення структури кераміки. Виражених перехідних шарів не спостерігається, структура краплі досить однорідна, хоча містить темні включення.

У випадку зразка збірки Cu-17,5Ga/ZrO_2-кераміка/мідь/титан (рис. 5.36 г) застигла крапля має складну багатофазну структуру, поблизу поверхні кераміки спостерігається область з чіткою межею, будова цієї області відрізняється від розташованих вище шарів застиглого металу. Також присутній тонкий перехідний шар безпосередньо на поверхні кераміки. Крім того, можна зазначити деяке розпущеггя кераміки, як і для інших зразків.

У випадку додослідної збірки Cu-20Ni/ZrO_2-кераміка/мідь/титан (рис. 5.36 д) помітно неоднорідний перехідний шар на поверхні оксиду, можна зазначити деяку схожість нижніх областей цього шару з перехідний шаром у зразка додослідної збірки Ni/ZrO_2-кераміка/нікель/титан.

Для зразка збірки Cu-20Ge/ZrO_2-кераміка/мідь/титан (рис. 5.36 е) застигла крапля має складну багатофазову структуру, помітно значне розчинення кераміки в розплаві, розрихлення її під краплею, проникнення розплаву вглиб кераміки по утворених порах. Судячи з структурі перехідної області, взаємодія розплаву мідь-германій з нестехіометричним діоксидом цирконію була найбільш інтенсивною серед досліджених зразків, можна зазначити кореляцію з даними, отриманими під час експериментів по змочуванню.

Спостерігається також певна кореляція між інтенсивністю взаємодії, про яку можна судити за ступенем руйнування ZrO_2-кераміки в області контакту з металевим розплавом, і змочуванням: найкраще в експериментах по схемі «сендвіч» ZrO_2-кераміку змочує розплав мідь-германій, для якого характерна найбільш неоднорідна міжфазна область ZrO_2/метал і проникнення розплаву вглиб кераміки. Очевидно, що при більш інтенсивній взаємодії діоксиду цирконію з металевим розплавом в останньому розчиняється більше цирконію з підкладки, відповідно, сильніше змінюються поверхневі властивості рідини і поліпшується змочування.

Причини відмінності інтенсивності взаємодії з нестехіометричнім діоксидом цирконію різних металевих розплавів потребують окремого розгляду, хоча можна зазначити певну кореляцію між швидкістю розтікання розплаву і наявністю міцних інтерметалічних сполук в системі метал розплаву – цирконій, зокрема, для системи германій-цирконій характерна наявність інтерметалідів з температурами плавлення більше 2000 °С (рис. 5.37 [519]).

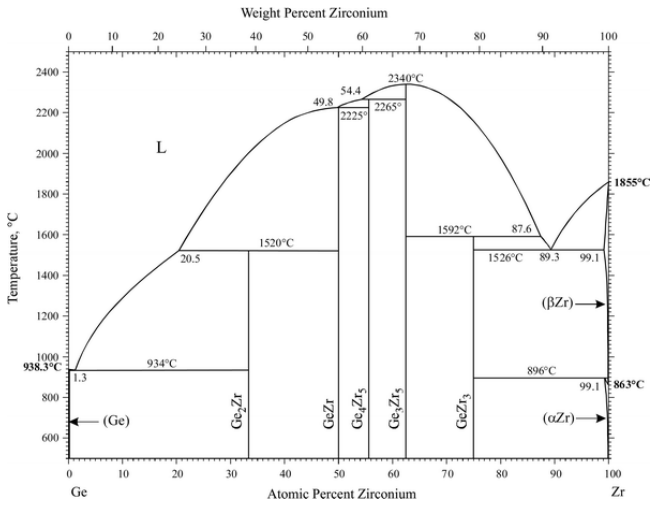


Рис. 5.37. Діаграма стану германій-цирконій [519]

Тугоплавкі інтерметаліди з температурами плавлення вище, ніж у обох компонентів, також присутні в системах кремній-цирконій (рис. 5.38 [520]), олово-цирконій (рис. 5.39 [521]), галій-цирконій (рис. 5.40 [522]).

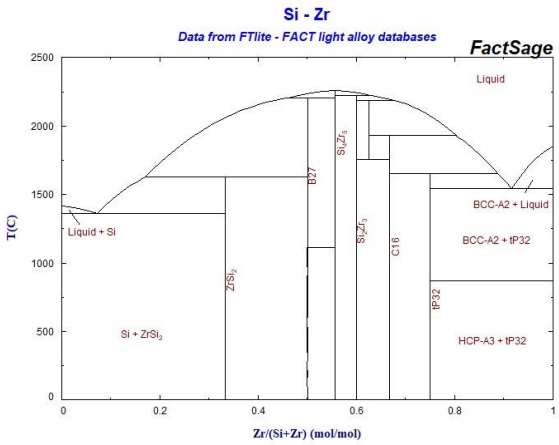


Рис. 5.38. Діаграма стану кремній-цирконій [520]

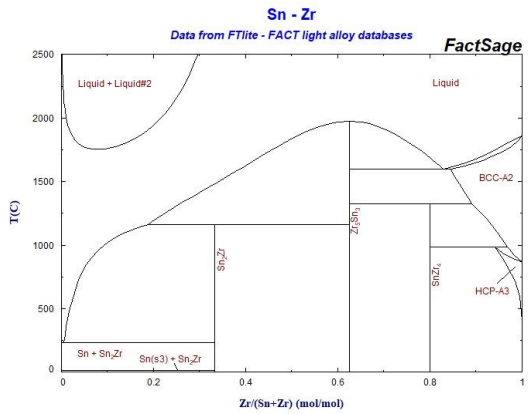


Рис. 5.39. Діаграма стану олово-цирконій [521]

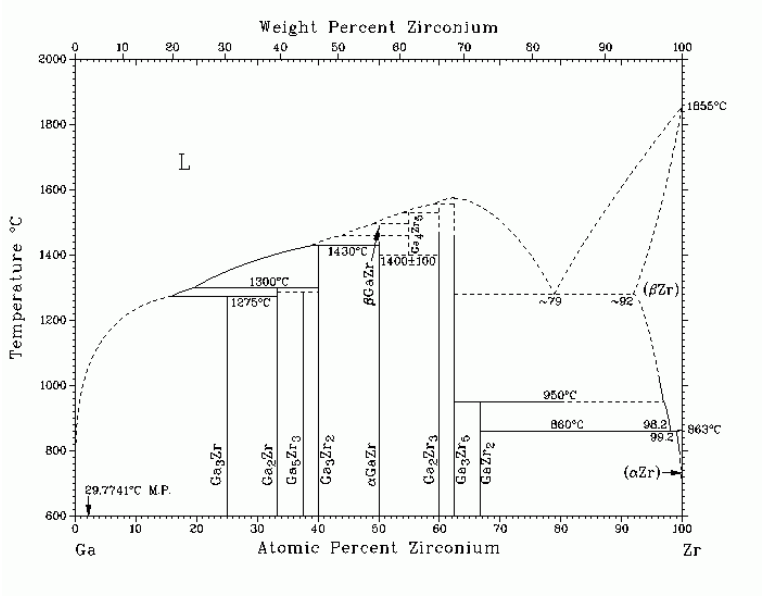


Рис. 5.40. Діаграма стану галій-цирконій [522]

Також можна зазначити, що, згідно з розрахунками, проведеними за допомогою ресурсу [495], питома енергія Гіббса для, наприклад, високотугоплавкого інтерметаліду Si_3Zr_5 при температурі описаного експерименту за схемою «сендвіч» (1420 °C) складає -1315,925 кДж/моль, в той час як для складу, що відповідає інтерметаліду $Cu_{51}Zr_{14}$, який в умовах експерименту (1100 °C) знаходиться в розплавленому стані, -87,753 кДж/моль. Можна зробити висновок, що ймовірність взаємодії «надлишкового» цирконію з підкладки з кремнієм вища, ніж з міддю.

Тобто, оскільки відбувається взаємодія металевого розплаву з цирконієм підкладки, саме спорідненість металу компонентів розплаву до цирконію

відіграє вирішальну роль у контактній взаємодії. Також, оскільки температури плавлення інтерметалідів значно вище температур, при яких проводилися експерименти з зазначеними розплавами, можливе їх формування поблизу міжфазних меж, таким чином утворюється твердий перехідний шар, який може сприяти прискоренню розтікання.

Оскільки в експериментах по схемі «сендвіч» з нікелем перехідний шар, що спостерігається на межі кераміка/метал після охолодження зразка (рис. 5.36 б), характеризується найбільшою товщиною, чіткою межею, а також відносною однорідністю, ця композиція була обрана для рентгеноструктурних досліджень. Збірка типу «сендвіч» нікель/ZrO_2-кераміка/ нікель/титан була відпалена в вакуумі протягом 30 хв при 1460 °С. Далі застиглу краплю зішліфували до товщини 0,07 мм, щоб таким чином відкрити перехідний шар, який був досліджений рентгенографічним методом. Отримана дифрактограма представлена на рис. 5.41.

Як видно з наведеної дифрактограми, в дослідженому перехідному шарі присутні наступні фази: нікель, діоксид цирконію, а також, що особливо важливо, інтерметаліди системи нікель-цирконій Ni_5Zr. Можна зробити висновок, що «надлишковий» цирконій з нестехіометричного ZrO_2 дійсно взаємодіяв з нікелем, і продуктом цієї взаємодії є інтерметалічна фаза.

Отже, під час експерименту за схемою «сендвіч» для збірки нікель/ZrO_2-кераміка/нікель відбуваються такі процеси: розплав нікель-титан, який контактує з нижньою стороною керамічної пластинки, взаємодіє з киснем з ZrO_2, забезпечуючи відтік кисню з оксиду з формуванням нестехіометричної фази, а розплав нікелю, який контактує з верхньою стороною пластинки, взаємодіє з «надлишковим» цирконієм, розчиняючи його, в результаті формується інтерметалід Ni_5Zr. Процеси можуть бути схематично описані наступними формулами:

$$ZrO_2 + Ti = ZrO_{2-x} + TiO_x \quad (5.6)$$

$$ZrO_{2-x} + 5xNi = (1-0{,}5x)ZrO_2 + xNi_5Zr \quad (5.7)$$

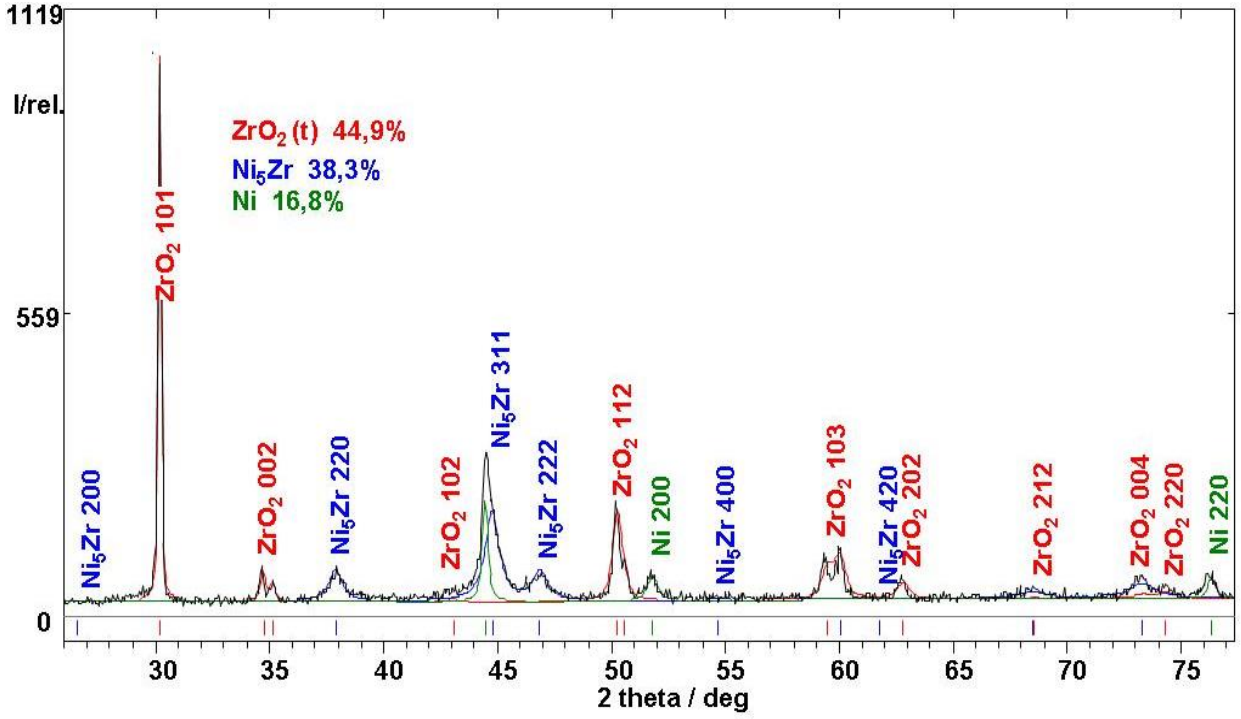


Рис. 5.41. Дифрактограма перехідного шару між застиглою краплею нікелю і підкладкою з діоксиду цирконію після експерименту за схемою «сендвіч» з додослідної збіркою нікель/ZrO_2-кераміка/нікель/титан (ZrO_2 одночасно контактує з розплавами нікелю і нікель-титан)

У такому випадку процес, що відбувається в системі в цілому може бути описаний загальним рівнянням реакції:

$$ZrO_2 + 2Ti + 5Ni = 2TiO + Ni_5Zr \qquad (5.8)$$

За допомогою ресурсу [495], а також даних щодо термодинамічних властивосткй інтерметаліду Ni_5Zr, представлених в роботі [523], було розраховано зміну питомої енергії Гіббса реакції (5.8), для температури 1460 °С воно склало -151,77 кДж/моль.

Також за допомогою ресурсу [495] можна розрахувати термодинамічні параметри інших реакцій, що відбуваються в досліджуваних системах при проведенні експериментів за схемою «сендвіч», наприклад, процес, що

відбувається під час експерименту з додослідною збіркою кремній/ZrO_2-кераміка/нікель/титан може бути описаний рівнянням:

$$ZrO_2 + 2Si + 2Ti = Si_2Zr + 2TiO \quad (5.9)$$

Згідно з розрахунками, проведеними за допомогою ресурсу [495], зміна енергії Гіббса реакції (5.9) при температурі експерименту 1420 °С становить -144,525 кДж/моль, тобто ймовірність даного процесу досить висока.

5.3.2. Експерименти за схемою «сендвіч» з HfO_2-керамікою

Експерименти з додослідною збіркою за схемою «сендвіч», в яких використовувалася проміжна пластинка з HfO_2-кераміки, були проведені з наступними інертними металевими розплавами: мідь, нікель, германій, кремній, Cu-17,5Ga, Cu-20Ge, Cu-20Ni. Результати цих експериментів представлені у вигляді фотографій крапель, зокрема, на рис. 5.42 показана розплавлена крапля для додослідної збірки мідь/HfO_2-кераміка/мідь/титан.

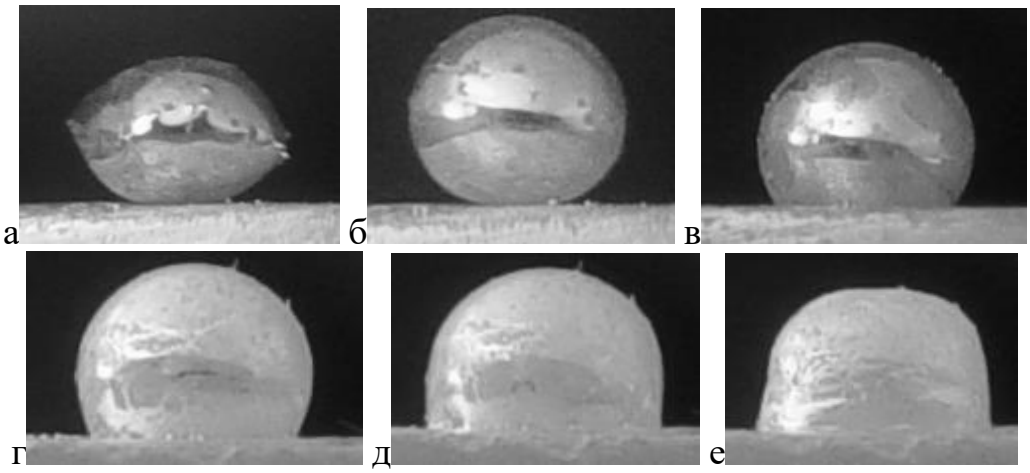


Рис. 5.42. Результати експериментів по змочуванню з використанням схем «сендвіч» для збірки Cu/HfO_2/Cu/Ti, максимальна температура експерименту 1100 °С: а – плавлення міді; б – 2 хв; в – 15 хв; г – 20 хв; д – 30 хв; е – 45 хв

Розтікання краплі, як для випадку збірки мідь/ZrO_2-кераміка/ мідь/титан, не спостерігається, проте помітно, що змінюється склад краплі, можливо, внаслідок утворення поверхневого окисненого шару або твердої фази в об'ємі власне краплі. Можна припустити формування тугоплавкого інтерметаліду $CuHf_2$ (рис. 5.43 [524]) або розчинення частини кисню з підкладки у розплаві. Також слід зазначити, що змочування все ж покращилося у порівнянні з чистою міддю, крайовий кут змочування знизився до 83°.

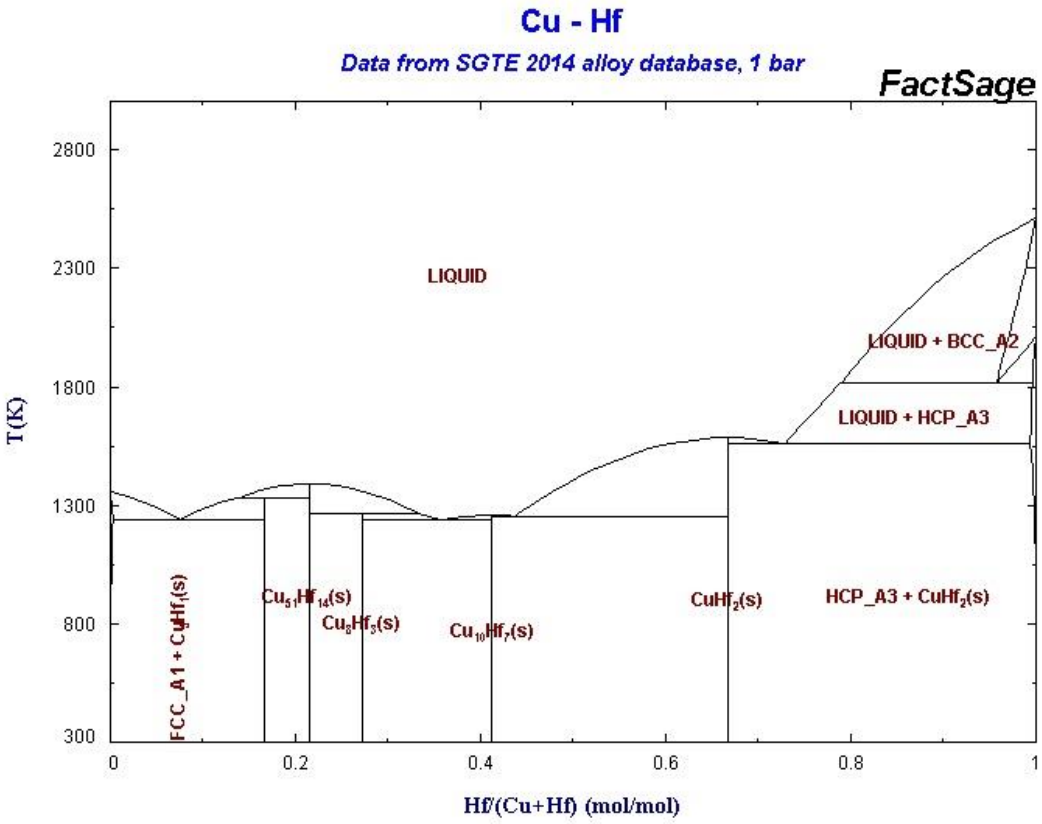


Рис. 5.43. Діаграма стану мідь-гафній [524]

На рис. 5.44 представлені фотографії краплі для експериментів з додослідною збіркою нікель/HfO_2-кераміка/нікель/титан. Як і в аналогічних експериментах з ZrO_2, розтікання краплі відбувається дуже швидко, фактично нікель змочує ZrO_2-кераміку з крайовим кутом близько 45° при плавленні, протягом 20 хвилин досягається крайовий кут змочування 30°. Ймовірно, висока швидкість процесів, що відбуваються в системі, обумовлена високою температурою. Також можна зазначити деяке відхилення краплі від сферичної

форми на початку розтікання, що є ознакою неоднорідності складу розплаву, очевидно внаслідок розчинення компонентів керамічної пластинки.

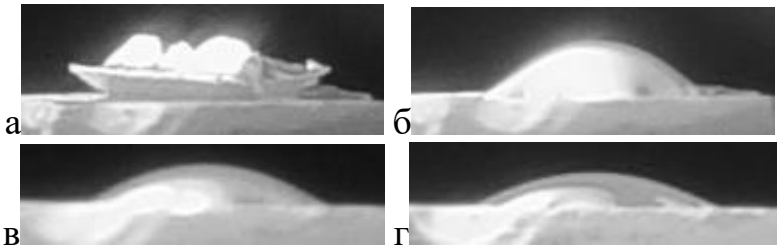


Рис. 5.44. Результати експериментів по змочуванню з використанням схеми «сендвіч» Ni/HfO_2/Ni/Ti, максимальна температура експерименту 1460 °С: а – плавлення нікелю; б – 0,5 хв; в – 3 хв; г – 5 хв

На рис. 5.45 представлені фотографії розплавленої краплі для експериментів за схемою «сендвіч» з додослідною збіркою германій/HfO_2-кераміка/мідь/титан

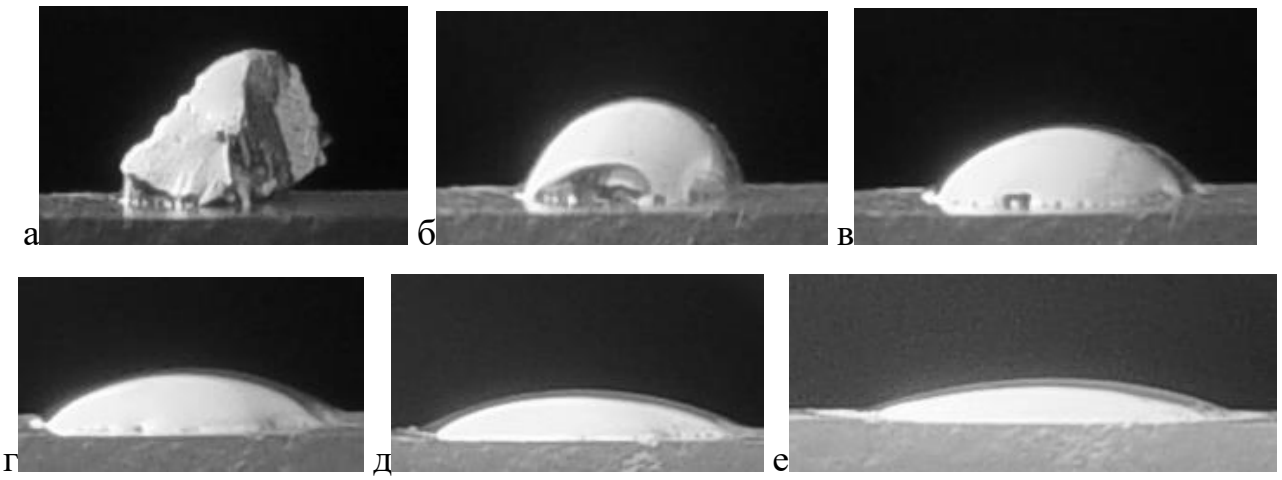


Рис. 5.45. Результати експериментів по змочування з використанням схеми «сендвіч» Gw/HfO_2/Cu/Ti, максимальна температура експерименту 1000 °С: а – плавлення германію; б – 1 хв; в – 2 хв; г – 3 хв; д – 4 хв; е – 15 хв

Теж можна зазначити схожі результати експериментів для ZrO_2- і HfO_2-кераміки: в обох випадках розтікання відбувається дуже швидко, починаючись безпосередньо при плавленні германію, для HfO_2-кераміки крайовий кут

змочування 42° досягається протягом 4 хв, мінімальний рівноважний крайовий кут змочування склав 22°. Хоча по поверхні нестехіометричного діоксиду гафнію германій розповсюджується все ж дещо повільніше, ніж по поверхні нестехіометричного діоксиду цирконію в аналогічних експериментах.

На рис. 5.46 представлені результати експерименту за схемою «сендвіч», кремній/HfO_2-кераміка/нікель-титан. Кремній змочує нестехіометричний діоксид гафнію безпосередньо при плавленні, подальше розтікання відбувається досить швидко, крайовий кут змочування 57° досягається протягом 3 хв (рис. 5.46 г), після чого помітно формування нової, ймовірно твердої, фази на міжфазній межі (рис. 5.46 д). Далі область цієї фази розповсюджується на весь об’єм краплі, внаслідок чого вона втрачає сферичну форму, ймовірно стає цілком твердою (рис. 5.46 е).

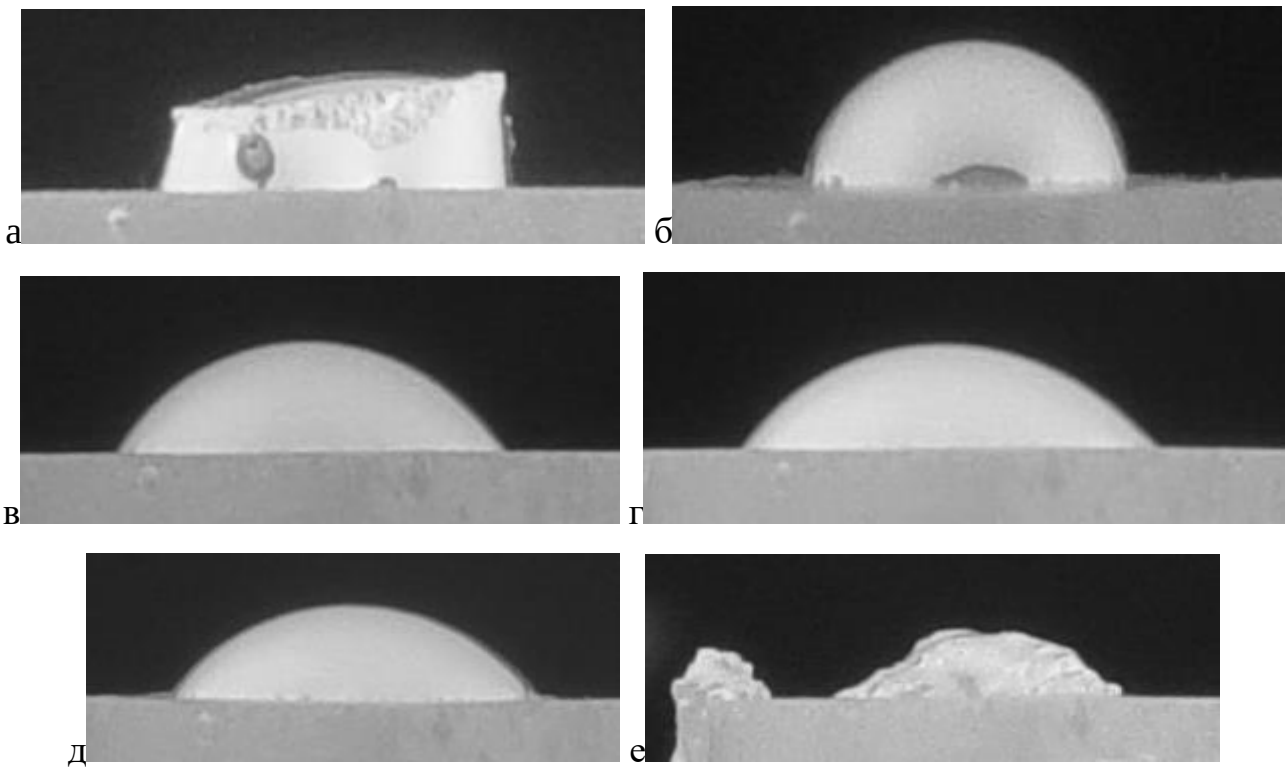


Рис. 5.46. Результати експериментів по змочуванню з використанням схеми «сендвіч» Si/HfO_2/Ni/Ti, максимальна температура експерименту 1420 °С: а – плавлення кремнію; б – 0,5 хв; в – 1,5 хв; г – 3 хв; д – 3 хв 20 с; е – 8 хв

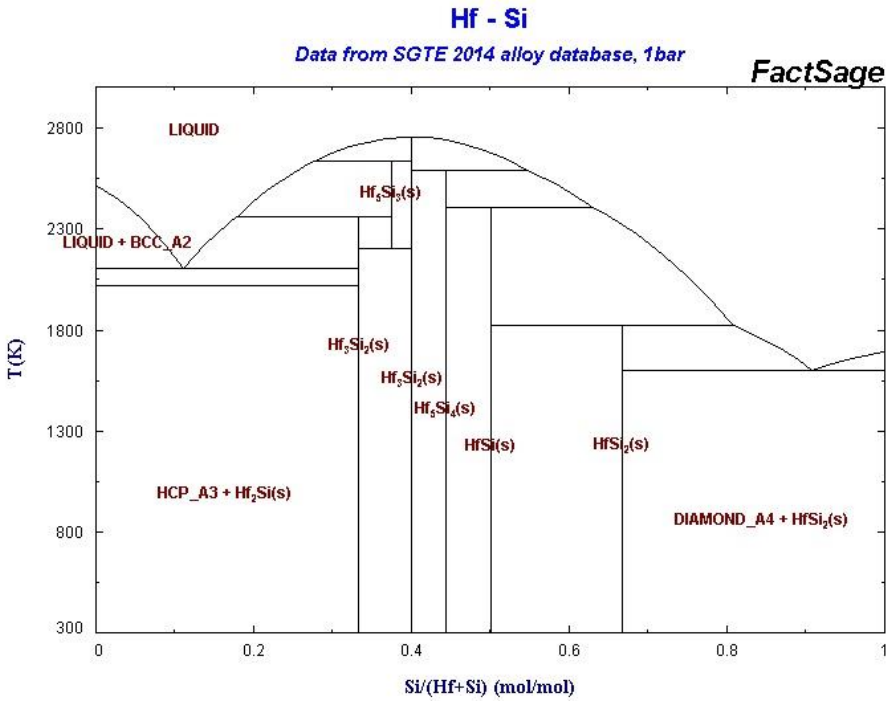


Рис. 5.47. Діаграма стану кремній-гафній [525]

На рис. 5.48 представлені результати експерименту за схемою «сендвіч», додослідна збірка Cu-17,5Ga/HfO_2-кераміка/мідь/титан.

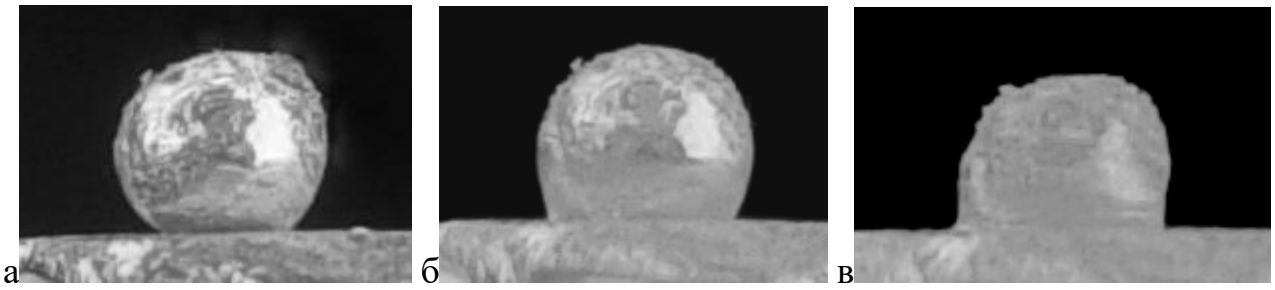


Рис. 5.48. Результати експериментів по змочуванню з використанням схеми «сендвіч» Cu-17,5Ga/HfO_2/Cu/Ti, максимальна температура експерименту 1100 °С: а – плавлення сплаву мідь-галій; б – 3 хв; в – 8 хв

Спостережувані процеси схожі з результатами, отриманими для аналогічних експериментів з міддю (додослідна збірка мідь/HfO_2-кераміка/мідь/титан, рис. 5.42) — інертний розплав (мідь-галій) взаємодіє з підкладкою дуже інтенсивно, внаслідок чого крапля набуває неправильної

форми, хоча крайовий кут змочування складає менше 90°. Цей ефект також може бути пояснений формуванням твердих фаз в об’ємі краплі.

На рис. 5.49 представлені результати експериментів за схемою «сендвіч» Cu-20Ge/HfO_2-кераміка/мідь-титан. Розплав змочує підкладку з нестехіометричного діоксиду гафнію, проте розтікання відбувається набагато повільніше, ніж по нестехіометричному діоксиду цирконію в аналогічних експериментах (рис. 5.34), а рівноважний крайовий кут змочування значно вище, він становить 77°. Помітна поява твердої фази поблизу міжфазної поверхні і на самій краплі. У той же час, на відміну від експериментів з міддю і сплаву мідь-галій, крапля зберегла відносно симетричну форму навіть при тривалому часі витримки. Можливо, в цих експериментах присутність германію в розплаві згладжує ефекти від процесів, що відбуваються при взаємодії міді з нестехіометричним діоксидом гафнію, через які спостерігається формування твердих фаз в мідних і мідно-галієвих розплавах.

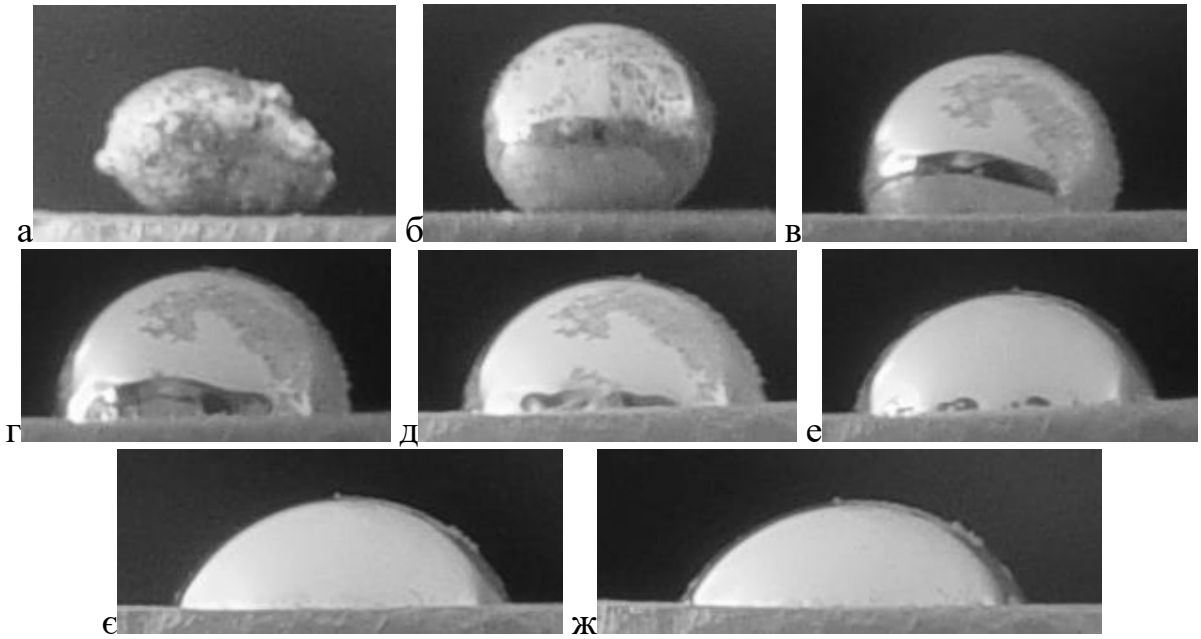


Рис. 5.49. Результати експериментів по змочуванню з використанням схеми «сендвіч» Cu-20Ge/HfO_2/Cu/Ti, максимальна температура експерименту 1100 °С: а – плавлення сплаву мідь-германій; б – 5 хв; в – 15 хв; г – 30 хв; д – 40 хв; е – 50 хв; є – 75 хв; ж – 90 хв

На рис. 5.50 представлені результати експериментів за схемою «сендвіч» з HfO_2-керамікою і сплавом мідь-нікель — додослідна збірка Cu-20Ni/HfO_2-кераміка/мідь/титан, 1200 °С.

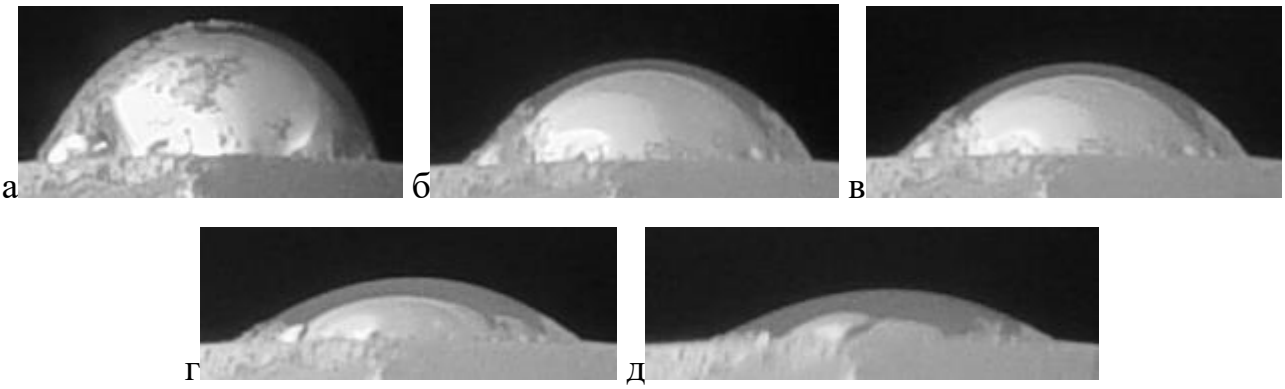


Рис. 5.50. Результати експериментів по змочуванню з використанням схеми «сендвіч» Cu-20Ni/HfO_2/Cu/Ti, максимальна температура експерименту 1200 °С: а – плавлення сплаву мідь-нікель; б – 8 хв; в – 10 хв; г – 17 хв; д – 30 хв

Розплав змочує нестехіометричну підкладку, розтікання починається безпосередньо під час плавлення, протягом 30 хв досягається крайовий кут змочування 26°. Спостерігається формування твердих фаз поблизу зони контакту, проте крапля зберігає симетричну форму. Ймовірно, присутність нікелю також згладжує ефекти, що мають місце при взаємодії чистої міді з нестехіометричним HfO_2, крім того, може впливати більш висока температура експерименту, в порівнянні з аналогічними дослідами для чистої міді.

На рис. 5.51 представлені мікроструктури перехідних шарів в областях контакту краплі металу з HfO_2-керамікою для деяких охололих зразків після експериментів за схемою «сендвіч».

У випадку контакту міді з нестехіометричним HfO_2 (рис. 5.51 а) помітні ознаки дуже інтенсивної взаємодії з руйнуванням поверхні кераміки, формуванням пір в підкладці, на міжфазній поверхні і в об’ємі краплі.

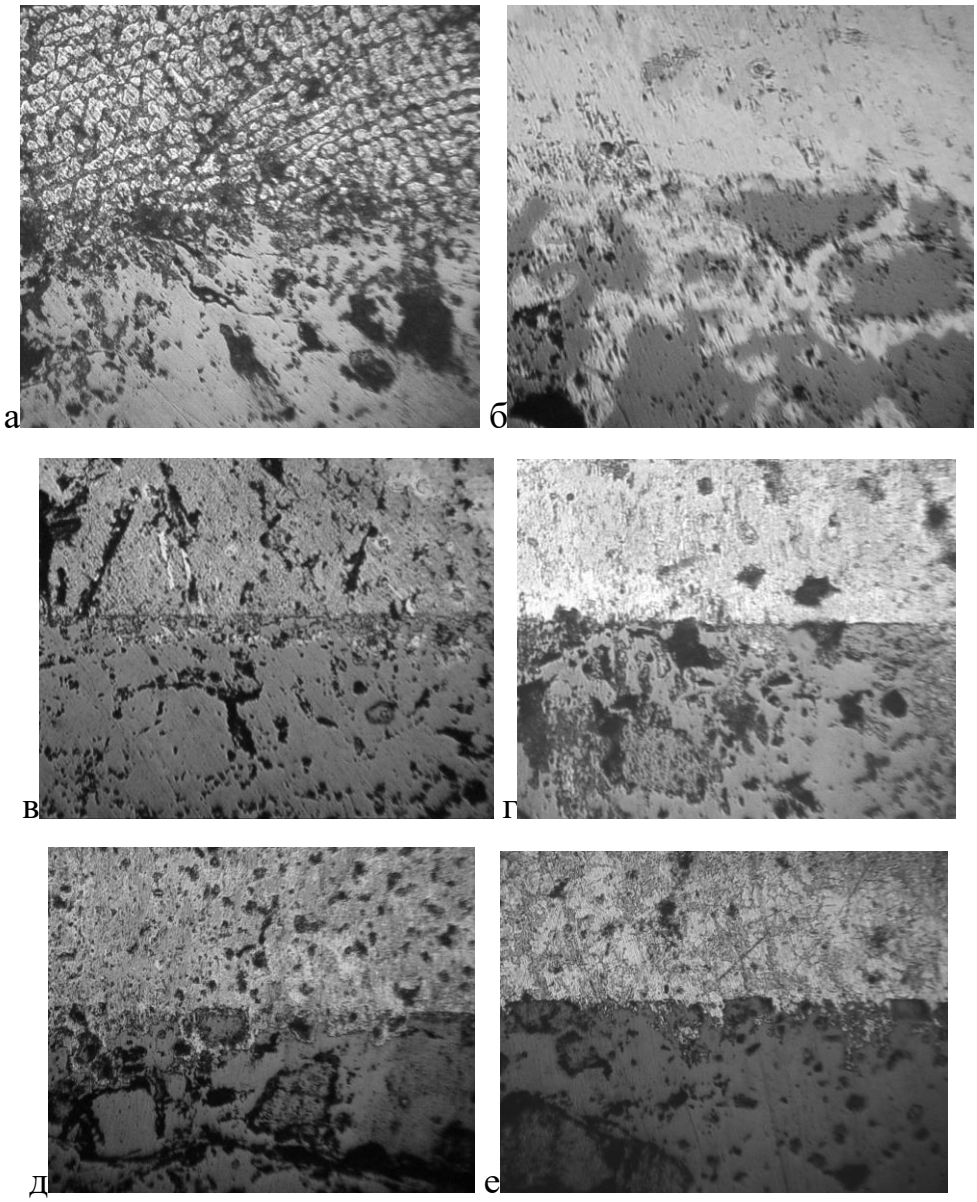


Рис. 5.51. Мікроструктури міжфазних областей між застиглими краплями і HfO_2-керамікою після експериментів по змочуванню інертними металами нестехіометричного діоксиду гафнію, дефіцит кисню в якому забезпечувався контактом з активним металевим розплавом, за схемою «сендвіч», межа крапля/HfO_2, метал вгорі (×125): а – Cu/HfO_2/Cu/Ti; б – Ni/HfO_2/Ni/Ti; в – Ge/HfO_2/Cu/Ti; г – Cu-17,5Ga/HfO_2/Cu/Ti; д – Cu-20Ni/HfO_2/Cu/Ti; е – Cu-20Ge/HfO_2/Cu/Ti

Сам сплав має виражену дендритно-евтектичну структуру зі світлої фази і розташованої по їх межах темної. Ймовірно, темна фаза являє собою затверділу евтектику, її кількість теж свідчить про дуже інтенсивну взаємодію в системі,

тобто розчинення підкладки в міді. З огляду на дані експерименту по змочуванню нестехіометричного діоксиду гафнію міддю (рис. 5.42), очевидно дійсно відбувається формування тугоплавких включень в об’ємі краплі.

У випадку контакту нікелю з нестехіометричним діоксидом гафнію (рис. 5.51 б) спостерігається значне руйнування поверхні підкладки під дією металевого розплаву. Метал проникає вглиб твердого оксиду по утвореним порам, тобто є поверхнево активним по відношенню до оксиду, ймовірно завдяки розчиненому в ньому гафнію. Також помітно відмінність структур застиглого металу в об’ємі краплі і поблизу поверхні оксиду, в тому числі інфільтрованого по порах.

Для контактної пари германію з нестехіометричним діоксидом гафнію також помітно розчинення підкладки в краплі і проникнення розплаву вглиб оксиду по порах (рис. 5.51 в), хоча не таке інтенсивне, як у випадку нікелю (рис. 5.51 б), ймовірно це пов’язано з нижчою температурою експерименту. Структура краплі неоднорідна, в ній помітні пори і включення світлішої фази, пористість підкладки поблизу контакту з металом дещо підвищується.

Сплав мідь-галій (рис. 5.51 г) розчиняє підкладку з нестехіометричного HfO_2 ще менш інтенсивно, проте помітні ознаки цього розчинення, підвищення пористості підкладки і проникнення металу по утворених порах, формування темнішої фази поблизу міжфазної поверхні і в об’ємі краплі.

Досить інтенсивна взаємодія відбувається також при контакті розплаву мідь-нікель з нестехіометричним діоксидом гафнію (рис. 5.51 д), підкладка розчиняється в розплаві, який проникає вглиб неї по утворених в процесі взаємодії порах, тобто розчинення нерівномірне. Крім того, структура застиглої краплі неоднорідна, в її об’ємі присутні включення темної фази, ймовірно інтерметаліди системи мідь-гафній.

Сплав мідь-германій взаємодіє з нестехіометричним HfO_2 аналогічно іншим металевим розплавів (рис. 5.51 е): підкладка нерівномірно розчиняється в рідкому металі з утворенням пор, в які всочується розплав, структура краплі

неоднорідна, в ній виділяються світлі і темні області з нечіткими межами (ймовірно, темні області містять мідно-гафнієві інтерметаліди).

В цілому, для різних металів мікроструктури міжфазних шарів після взаємодії з нестехіометричним діоксидом гафнію схожі, можна зазначити кореляцію з температурою експерименту, підвищення якої призводить до більш інтенсивного розчинення підкладки в розплаві, чим обумовлює прискорення його розтікання.

Також можна зазначити відмінність між мікроструктурами перехідних шарів для діоксиду цирконію та діоксиду гафнію, в разі HfO_2 спостерігається більш неоднорідне розчинення підкладки в металі, а поверхневі перехідні шари менш виражені, ніж у випадку ZrO_2.

5.4 Взаємний вплив контактних процесів при одночасній взаємодії активного та інертного металевих розплавів з ZrO_2-керамікою

При одночасному контакті інертного та активного металів із ZrO_2 вплив міжфазних процесів, очевидно, повинен бути взаємним, зокрема тому, що внаслідок постійного розчинення цирконію в інертному розплаві, яке призводить до відновлення стехіометрії підкладки, в активному розплаві розчинятиметься більше кисню, що повинно вплинути на змочування та контактні процеси. Ефекти мають бути особливо помітні при невеликих кількостях активного компонента (титану) в системі, що не забезпечує повного розкиснення. Отже було вивчено взаємний вплив одночасного контакту інертного та активного металевих розплавів із ZrO_2, коли кількість активного розплаву в зразках значно менша, ніж у експериментах за схемою «сендвіч».

Для дослідів використовували керамічні пластини товщиною 1-2 мм, відполіровані з обох сторін, які встановлювали на U-подібні підставки з графіту або Al_2O_3-кераміки (рис. 5.52). Також використовували зразок, в якому між підкладкою з Al_2O_3-кераміки та пластинкою з ZrO_2-кераміки встановлювали розпірки з Al_2O_3-кераміки.

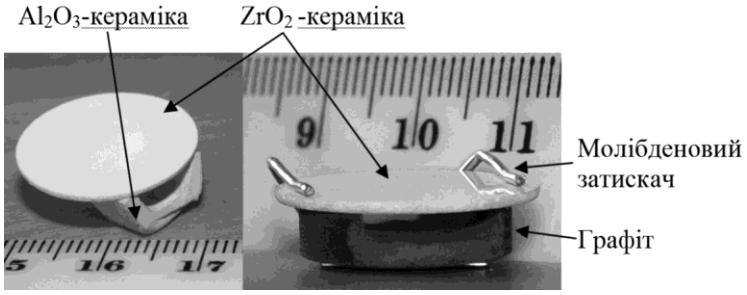


Рис. 5.52. Зразки для дослідження одночасної взаємодії ZrO_2-кераміки з активним та інертним металевими розплавами

Дослідження проводили за кількома схемами:

- Формування контактів інертного та активного металів з оксидом під час експерименту. На дні U-подібної підкладки розташовували наважку інертного металу, на підставку встановлювали пластину з ZrO_2-кераміки, а на її верхню сторону вкладали наважки активного металу. Зразок нагрівали у вакуумі до плавлення обох металевих наважок. У частині експериментів наважка інертного металу була сплющеною і не торкалася ZrO_2-кераміки, а під час плавлення крапля інертного металу набувала сферичної форми, таким чином ставала вищою і торкалася нижньої сторони керамічної пластини, завдяки чому утворювався контакт металу з ZrO_2-керамікою.
- Попереднє формування контакту активного сплаву з ZrO_2-керамікою. Краплю активного сплаву розплавляли на поверхні керамічної пластини у вакуумі, щоб між розплавом та оксидом утворився адгезійний зв’язок. Після охолодження пластину встановлювали на U-подібну підставку застиглою краплею вниз, на верхній стороні пластини розташовували наважку інертного металу, зразок нагрівали у вакуумі та спостерігали обидві краплі.
- Використання молібденової пластини. На її поверхні розташовували фольгу зі сплаву Cu-17,5Ga, зверху вкладали пластину з ZrO_2-кераміки, а на неї — наважку активного металу. Зразок нагрівали у вакуумі. Cu-17,5Ga достатньо добре змочує молібден, що не дозволяло розплаву витекти з проміжку між

молібденом та керамікою. Таким чином забезпечувався контакт інертного металу з твердим оксидом.

На рис. 5.53 представлені фотографії зразка, в якому пластинка з ZrO_2-кераміки розділяла краплі (Cu-17,5Ga)-15Ti (зверху) та чистої міді (знизу).

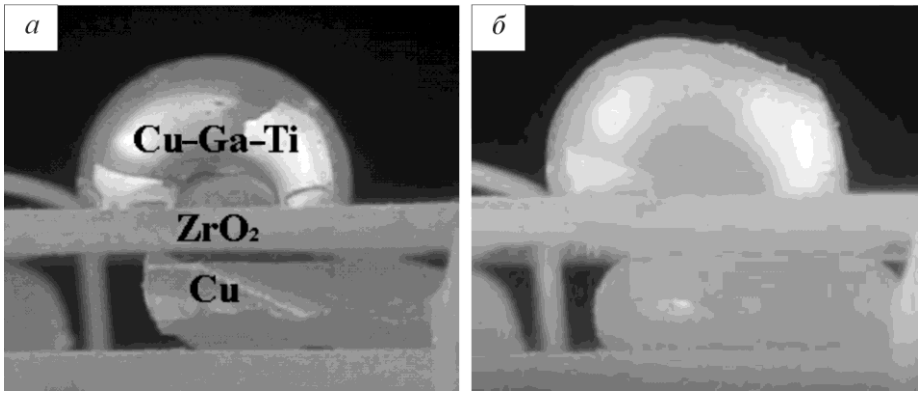


Рис. 5.53. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами (Cu-17,5Ga)-15-Ti (крапля зверху) та чистої міді (крапля знизу): а – після плавлення сплаву (Cu-17,5Ga)-15Ti, але до плавлення міді; б – після плавлення міді

Безпосередньо після плавлення міді крапля активного розплаву втрачає сферичну форму та характерний для чистої поверхні розплаву блиск, що свідчить про істотну зміну складу краплі, ймовірно, внаслідок насичення киснем з ZrO_2-кераміки. Крім того, варто зазначити, що у цьому досліді крапля (Cu-17,5Ga)-15-Ti не змочує поверхню ZrO_2, хоча для цього складу розплаву, згідно даних [504], крайовий кут змочування складає близько 60°.

Отже, вплив одночасного контакту активного та інертного металу на змочування ними ZrO_2 взаємний, причому може бути дуже інтенсивний. На рис. 5.54 представлена мікрофотографія контактної зони між (Cu-17,5Ga)-15 Ti та ZrO_2-керамікою, витримка після плавлення міді склала 10 хв.

На міжфазній поверхні присутній перехідний шар дуже нерівномірної товщини та складної структури. Слід зазначити, що в [504], де також досліджували контактну взаємодію розплавів системи Cu-Ga-Ti з діоксидом цирконію, перехідний шар був значно тонший та рівномірніший.

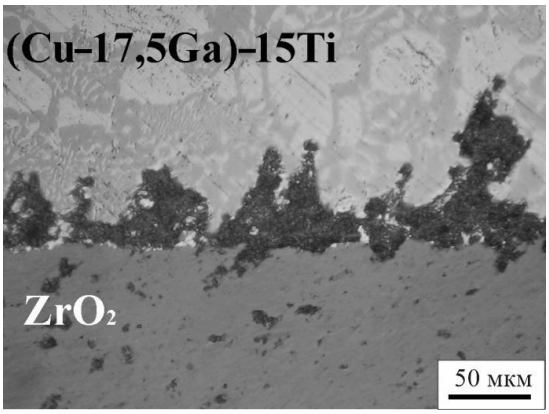


Рис. 5.54. Мікроструктура контактної області між затверділою краплею активного металевого розплаву та ZrO_2-керамікою для системи (Cu-17,5Ga)-15Ti / ZrO_2 / Cu, витримка 10 хв після плавлення міді

СЕМ-мікрофотографія контактної області та карта розподілу елементів на ній наведені на рис. 5.55. Розподіл елементів уздовж відрізка, зображеного на мікрофотографії контактної області, представлено на рис. 5.56.

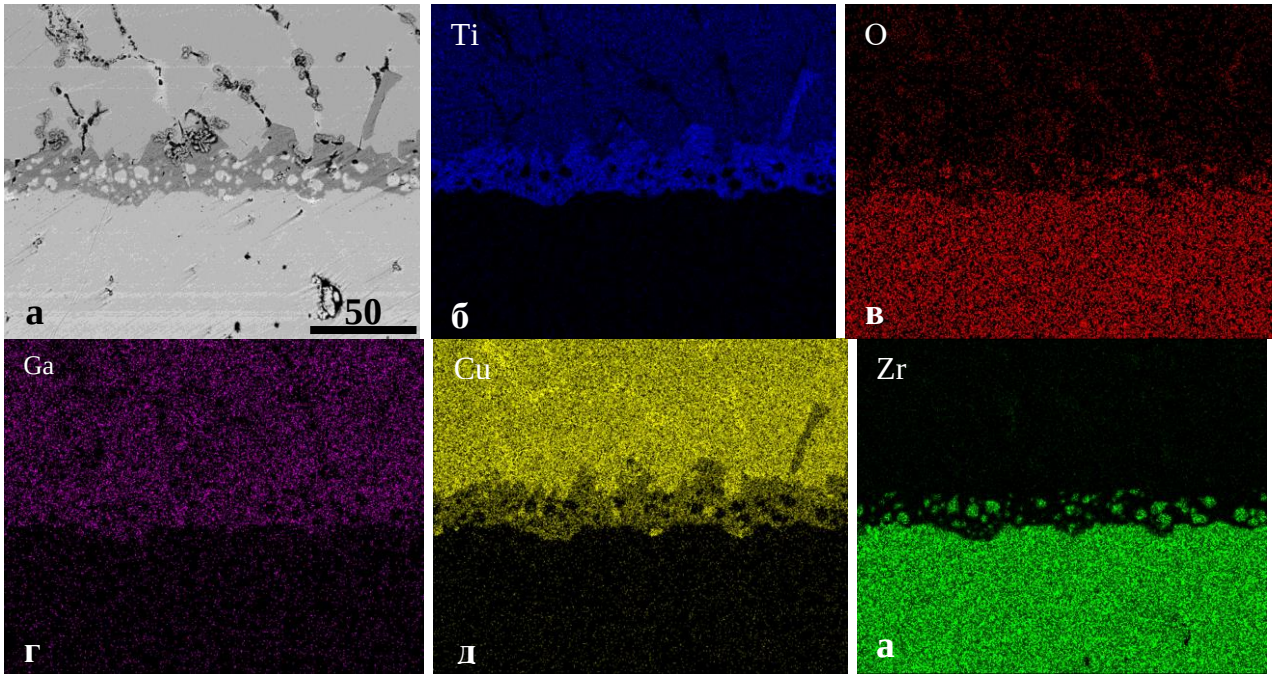
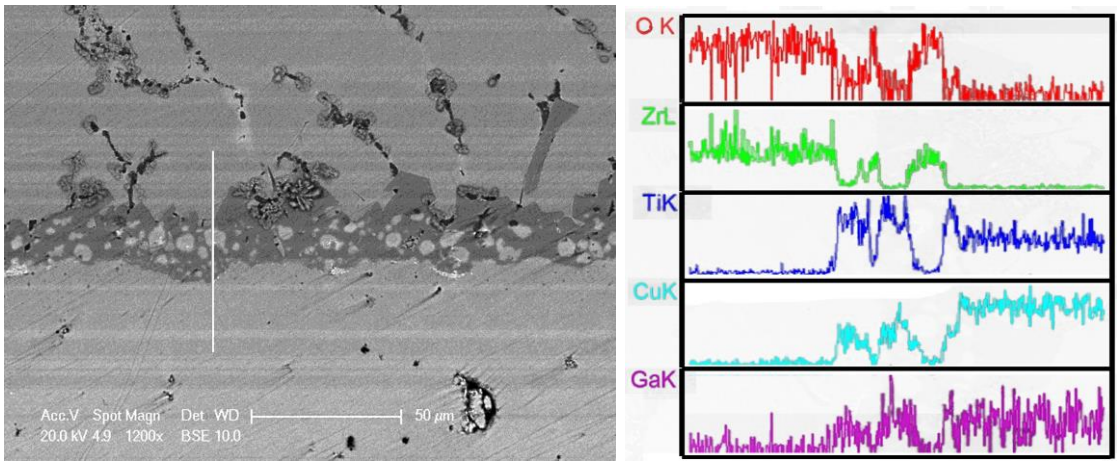


Рис. 5.55. Результати дослідження за методом СЕМ зони контакту між затверділою краплею розплаву мідь-галій-титан та керамікою для системи (Cu-17,5Ga)-15Ti / ZrO_2 / Cu, 10 хв витримки після плавлення міді: а – мікроструктура міжфазної області; б – розподіл титану; в – розподіл кисню; г – розподіл галію; д – розподіл міді; е – розподіл цирконію



а б

Рис. 5.56. Розподіл елементів по межі розділу між затверділою краплею (Cu-17,5Ga)-15Ti і ZrO_2-керамікою для системи (Cu-17,5Ga)-10Ti / ZrO_2 / Cu, витримка 10 хв після плавлення міді: a – мікроструктура зони розділу і вибраний відрізок; b – розподіл елементів уздовж вибраного відрізка

У перехідному шарі присутні дві основні фази. Одна містить титан, мідь, галій і невелику кількість кисню, концентрація титану більша, ніж в об’ємі краплі, міді менша, а галію приблизно так ж. Інша фаза є включеннями в перехідному шарі і містить цирконій та кисень приблизно в тих же кількостях, що і підкладка, отже це, очевидно, діоксид цирконію.

Можна припустити, що перша фаза є складною сполукою Cu_xTi_yO, а галій присутній у вигляді твердого розчину. При паянні цирконієвої кераміки з металевими припоями, що містять титан, спостерігалося утворення подібних сполук у зонах розділу, таких як Cu_3Ti_3O [245, 262, 270] Ti_4Cu_2O [257, 280, 281, 283], Ti_4Cu_4O [278], хоча оксиди титану зазвичай присутні безпосередньо на поверхні діоксиду цирконію та забезпечують адгезію. Слід зазначити, що при виготовленні шліфа цього зразка було помітно низьку міцність з’єднання металу та кераміки, що не характерно для цієї контактної пари.

Наявність включень диоксиду цирконію в перехідних шарах після взаємодії ZrO_2 з титановмісними розплавами раніше не спостерігалася. Таке структуроутворення можна пояснити наступним чином: у результаті поглинання розплавом міді «надлишкового» цирконію з підкладки на поверхню

розділу з активним розплавом надходить достатньо кисню для окиснення титану до TiO_2. При температурах близьких до 1373 К титан і цирконій утворюють нестабільну сполуку $(Ti,Zr)_2O_4$ яка при охолодженні перетворюється в фазу $ZrTiO_4$ [526]. При зниженні температури рухливість кисню в діоксиді цирконію зменшується, тому окиснення активного розплаву сповільнюється і окиснений титан в структурі $ZrTiO_4$ відновлюється титаном з розплаву з утворенням мідно-титан-кисневої інтерметалідної фази і оксиду цирконію у вигляді згаданих включень в перехідному шарі.

На рис. 5.57 представлені результати експерименту, в якому одночасно досліджували два зразки. В одному зразку на молібденовій пластині розташовували фольгу Cu-17,5Ga, на ній пластину з кераміки ZrO_2, а зверху пластини — наважку сплаву (Cu-17,5-Ga)-15Ti. При нагріванні у вакуумі і плавленні сплавів Cu-17,5Ga та (Cu-17,5-Ga)-15Ti твердий оксид контактував одночасно з інертним та активним розплавами. В другому зразку крапля (Cu-17,5-Ga)-15-Ti була розташована на поверхні ZrO_2 без контакту підкладки з інертним розплавом.

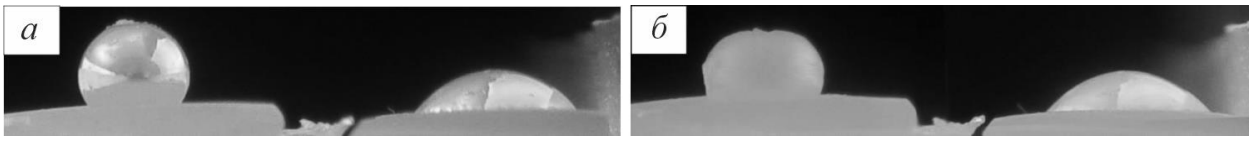


Рис. 5.57. Краплі (Cu-17,5Ga)-15Ti на поверхні ZrO_2-кераміки: ліва крапля — в збірці (Cu-17,5Ga)-15 Ti/ZrO_2/Cu-17,5Ga/Mo, права крапля — в збірці (Cu-17,5Ga)-15Ti/ZrO_2 (без контакту з розплавом інертного металу): а – 1 хв після плавлення (Cu-17,5Ga)-15Ti; б – 15 хв після плавлення (Cu-17,5Ga)-15Ti

Таким чином, у випадку контакту з керамікою двох розплавів — інертного та активного (зразок зліва на рис. 5.57) — активний розплав не змочує кераміку, крапля втрачає сферичну форму та блиск. Якщо з ZrO_2 контактує лише активний розплав (крапля справа на рис. 5.57), метал змочує кераміку, блиск та сферична форма краплі зберігаються. Отже, одночасна

взаємодія з інертним та активним розплавами дійсно впливає на контактні процеси, зокрема і для активного розплаву.

У наступному експерименті (рис. 5.58) зразок був скомпонований таким чином: наважка міді, розташована під пластинкою з ZrO_2-кераміки, не торкалася її поверхні до плавлення власне міді (1083 °C). Також була застосована попередня витримка при 1050 °C, щоб розташована на верхній стороні пластини крапля розплаву (Cu-17,5Ga)-15Ti розтеклася до рівноважного крайового кута змочування. Маса обох крапель до початку досліду складала близько 1,5 г (1,54 г для (Cu-17,5Ga)-15Ti та 1,48 г для міді).

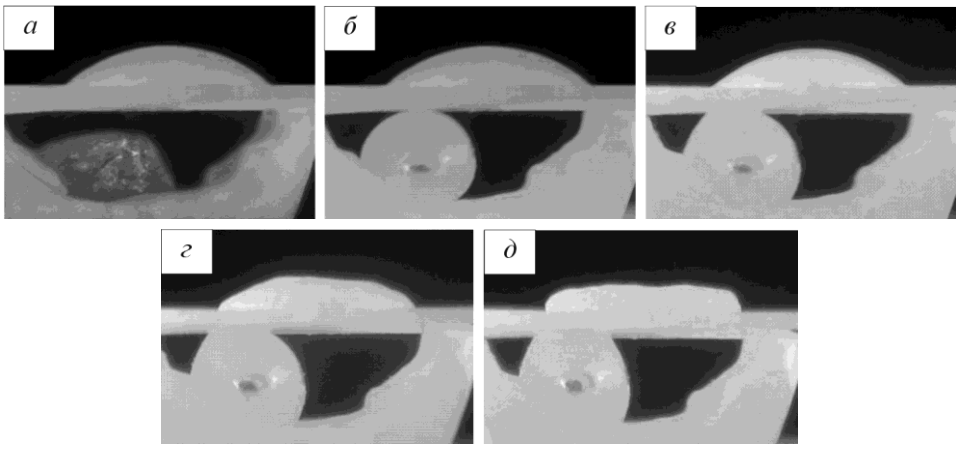


Рис. 5.58. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами (Cu-17,5Ga)-15-Ti (крапля зверху) та чистої міді (крапля знизу): *а* — після витримки 20 хв при 1050 °C; б – контакт розплаву міді з ZrO_2, 1083 °C; в, г, д – 5, 10 та 13 хв, відповідно, після контакту розплаву міді та ZrO_2

Після витримки при 1323 К крапля (Cu-17,5Ga)-15Ti розтіклася по поверхні ZrO_2-кераміки, було досягнуто рівноважний крайовий кут змочування 63° (рис. 5.58 а). Після того, як мідь розплавилася та торкнулася нижньої сторони пластинки з ZrO_2 (рис. 5.58 б), протягом перших 5 хвилин контакту (рис. 5.58 в) вже стало помітним відхилення форми краплі (Cu-17,5Ga)-15Ti від сферичної, формування нової фази поблизу зони контакту. При подальшій витримці крапля набула неправильної форми та втратила характерний

металевий блиск (рис. 5.58 г, д). Також варто зазначити, що крапля міді дещо розтікалася по поверхні ZrO_2-кераміки, причиною чого, ймовірно, є розчинення цирконію з нестехіометричного ZrO_2 в інертному металевому розплаві. Однак змочування, як в експериментах за схемою «сендвіч», досягнуто не було, ймовірно, тому, що кількість компонентів, які взаємодіють, також впливає на процеси в досліджуваних системах.

На рис. 5.59 представлена мікроструктура контактної зони між (Cu-17,5Ga)-15Ti та ZrO_2-керамікою для зразка, наведеного на рис. 5.58. Витримка після контакту розплаву міді з ZrO_2-керамікою складала 13 хв. На міжфазній поверхні також присутній розвинутий товстий і, очевидно, пухкий перехідний шар, значно товщий, ніж у [504], проте, на відміну від рис. 3, рис. 4 та рис. 5, його товщина рівномірна. Отже, витримка при 1050 °C вплинула на будову контактної області.

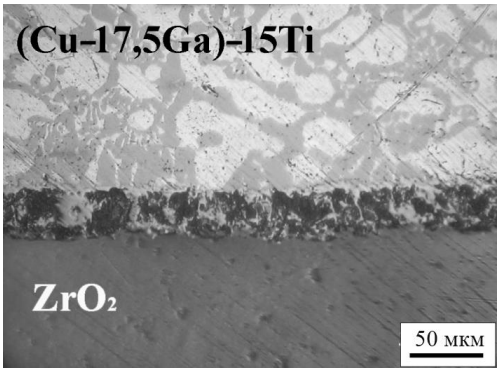


Рис. 5.59. Мікроструктура контактної області між застиглою краплею активного металевого розплаву та ZrO_2-керамікою в системі (Cu-17,5Ga)-15Ti / ZrO_2 / Cu, 13 хв після контакту розплаву міді з керамічною пластиною

Для отримання більш однорідної перехідної області проведений експеримент із меншою кількістю титану в системі: концентрація титану в сплаві Cu-Ga-Ti складала 10 ат. %, краплі активного сплаву та міді мали масу 0,5 і 1 г відповідно. Була застосована витримка при 1050 °C до досягнення рівноважного контактного кута краплі активного розплаву, результати представлені на рис. 5.60. (Cu-17.5Ga)-10Ti змочує підкладку з $\theta = 80°$.

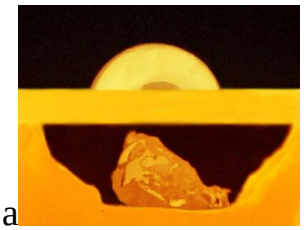
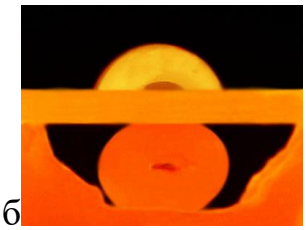
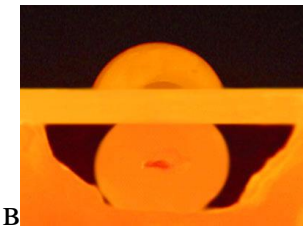
а  б  в  г

Рис. 5.60. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами (Cu-17,5Ga)-10Ti (крапля зверху) і чистої міді (крапля знизу): а – плавлення міді; б –1 хв після контакту розплаву міді з ZrO_2; в – 5 хв після контакту розплаву міді з ZrO_2; г – 20 хв після контакту розплаву міді з ZrO_2

Мідь контактує з ZrO_2-керамікою після плавлення, і крапля розплаву активного металу втрачає блиск (рис. 5.60 в), а потім сферичну форму (рис. 5.60 г), як в попередніх експериментах. Ймовірно, це пов’язано з насиченням розплаву киснем, який діє не лише як адгезійно-активний елемент, а й як поверхнево-активний, утворюючи комплекси Cu-Ti-O [1], які накопичуються на поверхні краплі. Змочування кераміки міддю покращується (рис. 5.60 в, г) за рахунок розчинення цирконію в розплаві. Ці процеси відбуваються повільніше, ніж в експериментах з більшим вмістом титану.

Мікроструктуру контактної області (Cu-17,5Ga)-10Ti / ZrO_2, отриману за допомогою СЕМ, та карту розподілу елементів на ній наведено на рис. 5.61. Розподіл елементів вздовж вибраного відрізка представлено на рис. 5.62.

На границі розділу утворився перехідний шар (рис. 5.61 а), що містить переважно титан (рис. 5.61 г, рис. 5.62) і кисень (рис. 5.61 е, рис. 5.62), тому можна зробити висновок, що цей шар складається з оксидів титану. В перехідному шарі менше кисню, ніж в підкладці (рис. 5.61 е, рис. 5.62), отже присутні нижчі оксиди титану (Ti_2O_3 або TiO). Поверхня кераміки досить нерівна, крім того, в перехідному шарі близько до поверхні твердого оксиду є невеликі включення фази, багатої цирконієм, тоді як мідь, галій і титан в ній відсутні в значних кількостях, і в приповерхневій області діоксиду цирконію присутні включення фази, що містить переважно титан і кисень.

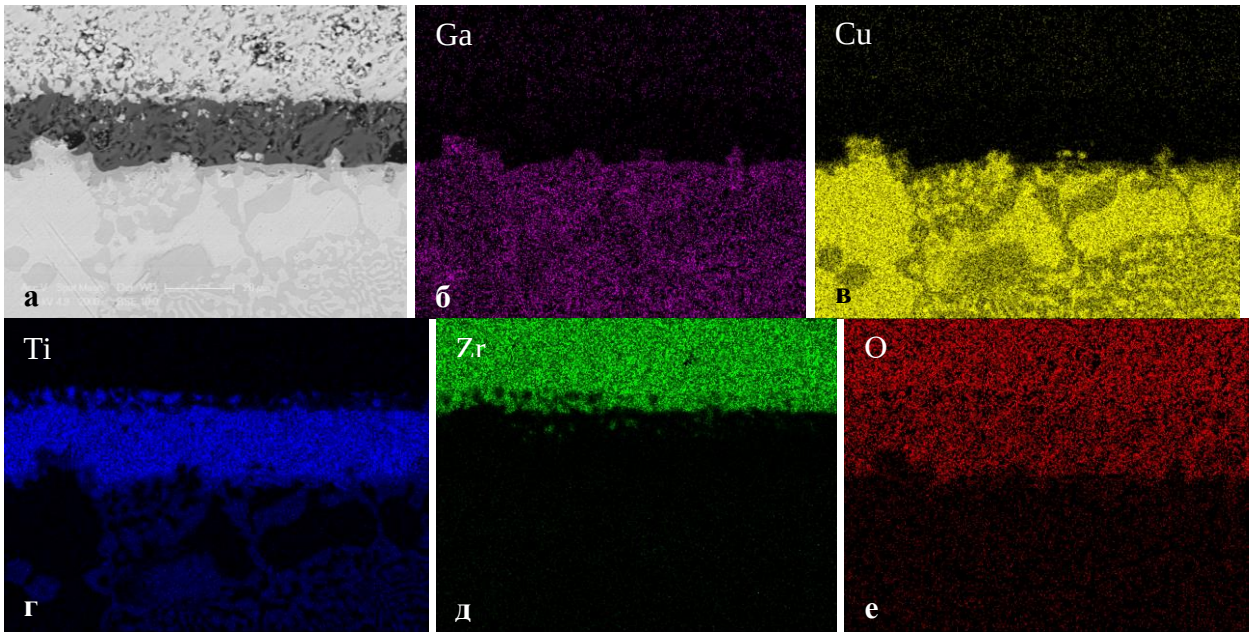
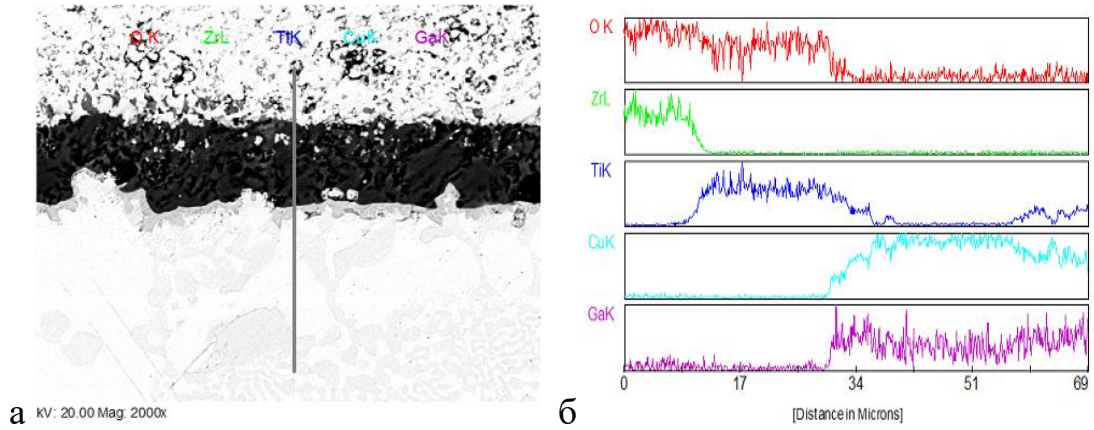


Рис. 5.61. Результати дослідження за методом СЕМ області контакту між затверділою краплею (Cu-17,5Ga)-10Ti та ZrO_2-керамікою для системи (Cu-17,5Ga)-10Ti/ZrO_2/Cu, витримка 20 хв після контакту мідного розплаву з керамічною пластиною: а – мікроструктура; б – розподіл галію; в – розподіл міді; г – розподіл титану; д – розподіл цирконію; е – розподіл кисню



а б

Рис. 5.62. Розподіл елементів в контактній області між затверділою краплею (Cu-17,5Ga)-10Ti і ZrO_2-керамікою для системи (Cu-17,5Ga)-10Ti/ZrO_2/Cu, витримка 20 хв після контакту мідного розплаву з керамічною пластиною: а – мікроструктура області розділу і вибраний відрізок; b – розподіл елементів уздовж вибраного відрізка

Отже, як і в попередніх експериментах, є ознаки взаємодії активного розплаву не лише з киснем підкладки. Це також можна пояснити утворенням фази TiO_2-ZrO_2 та її подальшою взаємодією з титаном при охолодженні.

Мікроструктура області контакту діоксиду цирконію з міддю та карта розподілу елементів на ній показані на рис. 5.63. Розподіл елементів вздовж відрізка, зображеного на мікрофотографії зони розділу, представлено на рис. 5.64. У перехідному шарі присутні дві фази: одна багата міддю, друга багата цирконієм і киснем. Подібний розподіл спостерігалвся у описаних вище експериментах за схемою «сендвіч» для збірки Cu/ZrO_2/Cu/Ti (рис. 5.36 а), хоча товщина перехідного шару була значно більшою, очевидно, через більшу кількість активного компонента в системі.

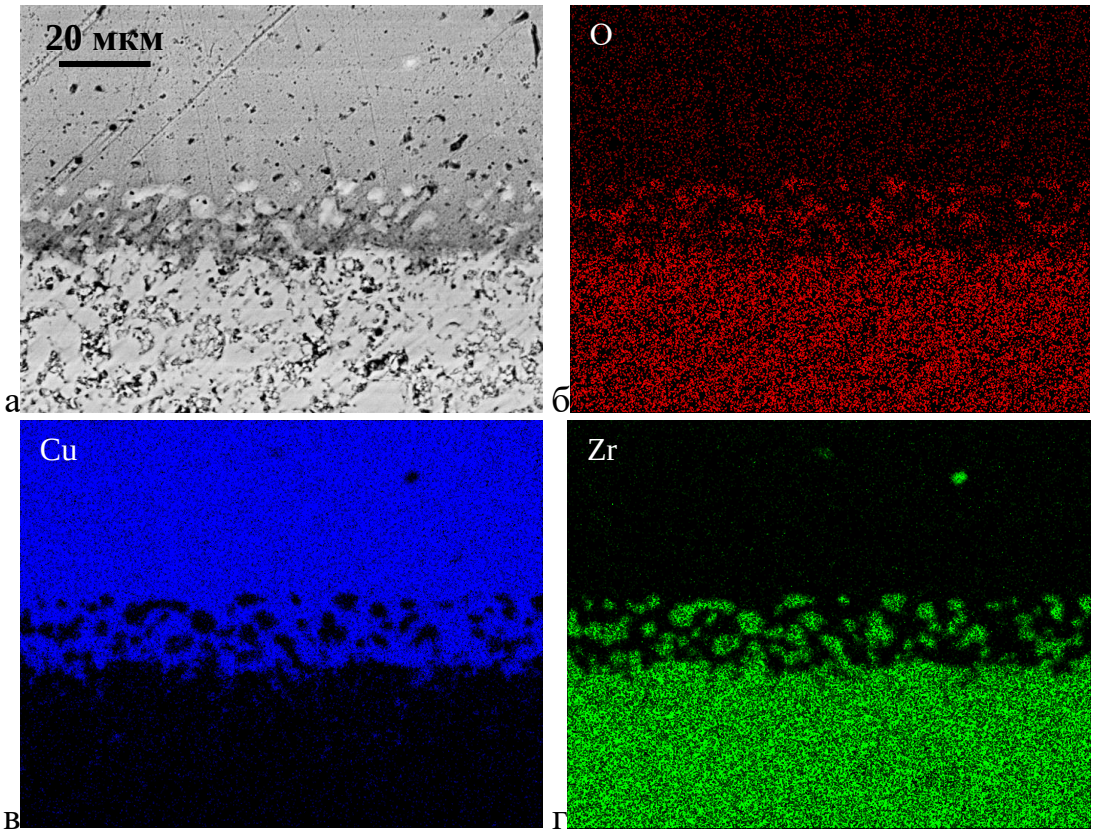
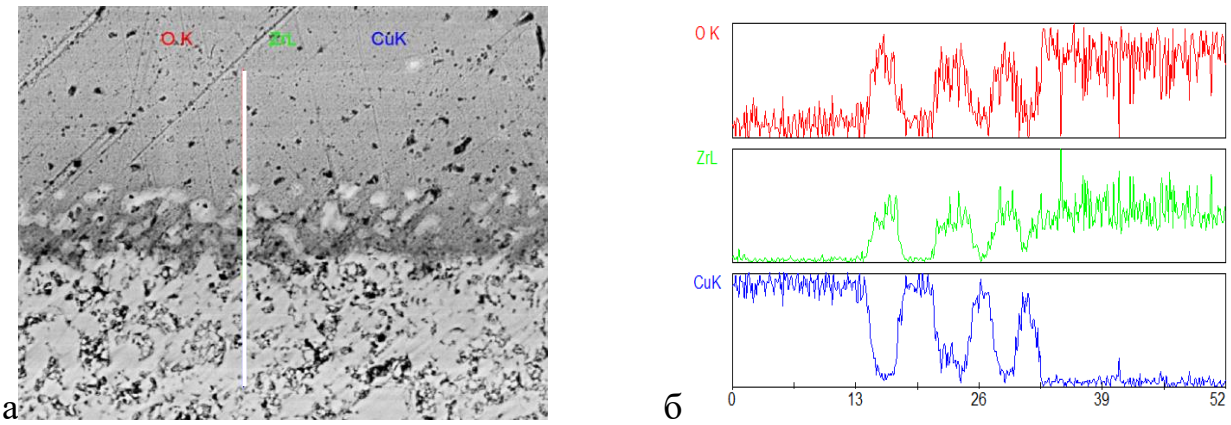


Рис. 5.63. Результати дослідження за методом СЕМ області контакту ZrO_2-кераміки з міддю для системи (Cu-17,5Ga)-10Ti/ZrO_2/Cu, витримка 20 хв після контакту мідного розплаву з керамічною пластиною: а – мікроструктура; б – розподіл кисню; в – розподіл міді; г – розподіл цирконію



а б

Рис. 5.64. Розподіл елементів в контактній області між міддю краплею і ZrO_2-керамікою для системи (Cu-17,5Ga)-10Ti/ZrO_2/Cu, витримка 20 хв після контакту мідного розплаву з керамічною пластиною: a – мікроструктура контактної області і вибраний відрізок; b – розподіл елементів уздовж вибраного відрізка

У наступному експерименті маса сплаву Cu-17,5Ga була збільшена вдвічі (до 2,7 г), а концентрація доданого до нього титану до 30 ат. %. Також була застосована витримка при 1050 °C для формування краплі (Cu-17,5Ga)-30Ti та досягнення нею рівноважного крайового кута змочування поверхні ZrO_2-кераміки. Результати представлені на рис. 5.65, крапля активного розплаву втрачає блиск та деформується, у той же час, деформація краплі відбувається дещо довше, ніж у попередніх експериментах (рис. 5.53, рис. 5.57, рис. 5.58, рис. 5.60), отже, кількість активного розплаву та концентрація титану (а точніше, співвідношення активного та інертного компонентів у системі) впливають на процес взаємодії. Також необхідно зазначити, що мідь у цьому експерименті розтікалася до досягнення змочування ($\theta < 90$ град), чого не спостерігалося у попередніх експериментах, тобто підвищення кількості титану у активному сплаві інтенсифікує взаємодію інертного розплаву з ZrO_2.

На рис. 5.66 представлена мікроструктура області контакту між (Cu-17,5Ga)-30Ti та ZrO_2-керамікою для цього зразка (витримка після контакту розплаву міді з ZrO_2-керамікою складала 20 хв).

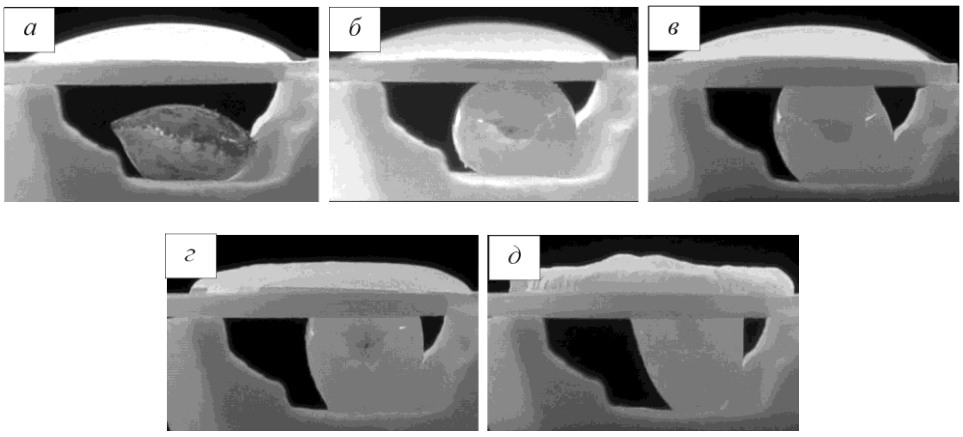


Рис. 5.65. Експеримент з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами (Cu-17,5Ga)-30Ti (крапля зверху) та чистої міді (крапля знизу) з попередньою витримкою при 1323 К: *а* — плавлення міді; витримка після контакту розплаву міді з ZrO_2: б – 7 с; в – 1 хв; г – 5,5 хв; д – 20 хв

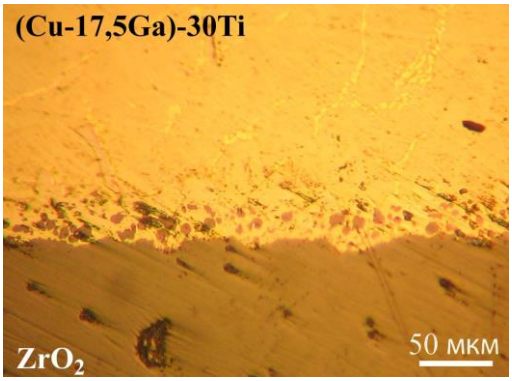


Рис. 5.66. Мікроструктура контактної області між застиглою краплею (Cu-17,5-Ga)-30Ti та ZrO_2-керамікою для системи (Cu-17,5-Ga)-30Ti/ZrO_2/Cu, витримка 20 хв після контакту розплаву міді з керамічною пластиною

На міжфазній границі також присутній перехідний шар, проте в ньому значно менше темної, тобто оксидної, фази порівняно зі зразками, де активний розплав містив 15 або 10 ат. % Ti (рис. 5.59, 5.61). Очевидно, збільшення кількості титану сприяє “розкисненню” активного розплаву, що, у свою чергу, покращує змочування пластини інертним розплавом.

На рис. 5.67 представлена мікроструктура контактної зони між активним розплавом та ZrO_2-керамікою для зразка, який досліджувався за методом

«сендвіч» з додослідною композицією Cu-17,5Ga/ZrO_2/Cu/Ti, отже, кількість титану, що взаємодіяв з ZrO_2, була дуже значна.

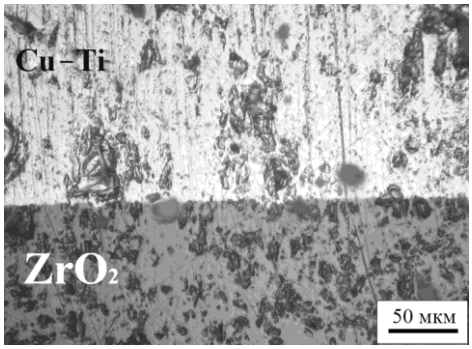


Рис. 5.67. Мікроструктура зони контакту активного розплаву з ZrO_2 після експерименту за методом «сендвіч», збірка Cu-17,5Ga/ZrO_2/Cu/Ti

Помітно, що, незважаючи на неоднорідність затверділого активного металу, перехідний шар на міжфазній поверхні не утворюється, очевидно, ефект розкиснення дійсно має місце.

На рис. 5.68 представлені результати експерименту, в якому крапля активного металевого розплаву (Cu-17,5Ga)-15Ti розташована знизу пластинки з ZrO_2-кераміки, а інертного металу (міді) — зверху. Для проведення досліду спочатку наважка (Cu-17,5Ga)-15Ti була розплавлена у вакуумі на поверхні ZrO_2-кераміки і витримана до формування симетричної краплі та досягнення рівноважного крайового кута змочування, як у дослідах за методом лежачої краплі. Після охолодження зразок встановили на підставку застиглою краплею донизу, зверху пластини розмістили наважку міді, далі збірку нагрівали у вакуумі. Вага обох крапель складала близько 1 г. У цьому експерименті досліджували краплі меншого розміру, щоб запобігти контакту активного металевого розплаву з підставкою з корундової кераміки.

Крапля активного металу, як і в попередніх експериментах, втрачає блиск та правильну сферичну форму, крапля інертного металу дещо розтікається. Проте у цьому випадку спостерігалося помітне “провисання” нижньої (активної) краплі, при цьому поблизу її підошви утворилася галтель, що може

свідчити про неоднорідний склад краплі, можливо навіть розшарування розплаву. Також варто зазначити видиме збільшення об'єму краплі, ймовірно, за рахунок розчинення в ній компонентів ZrO_2-кераміки.

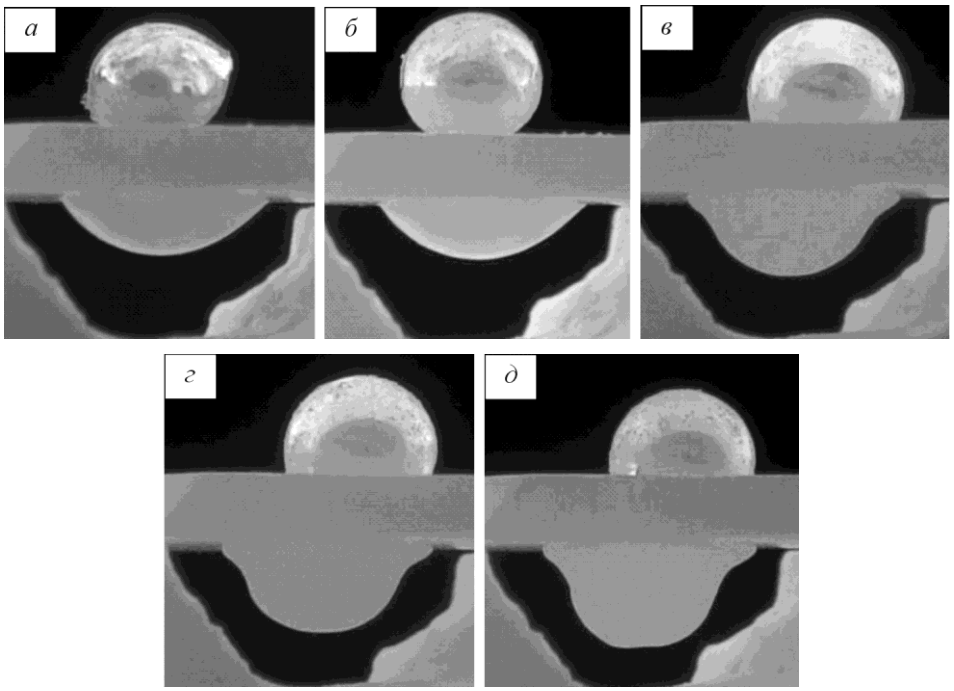


Рис. 5.68. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами міді (крапля зверху) та (Cu-17,5Ga)-15 Ti (крапля знизу): *а* — плавлення міді; *б, в, г, д* — 42 с, 7 хв, 14 хв, 40 хв після плавлення міді відповідно

На рис. 5.69 наведена мікрофотографія перехідної зони між міддю та ZrO_2 охололого зразка, представленого на рис. 5.68. Помітно деяке розчинення підкладки у металі, завдяки якому і покращувалося змочування ZrO_2 міддю, однак значно менше, ніж спостерігалося у роботі експеримнтах за схемою «сендвіч». Це ще раз підтверджує вплив кількості титану в активному розплаві на взаємодію ZrO_2 з інертним розплавом у досліджуваних системах.

Крім системи Cu-Ga-Ti також досліджували сплави системи Cu-Ti, зокрема Cu-10Ti. Для цього складу температура точки ліквідуса складає близько 1273 К [513], отже, для формування контакту між активним розплавом та керамікою була застосована витримка при 1323 К до досягнення

рівноважного крайового кута змочування. Маса крапель активного та інертного розплавів була близька до 1,5 г. Результати представлені на рис. 5.70.

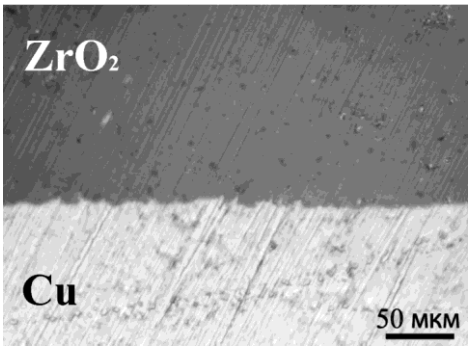


Рис. 5.69. Мікроструктура області контактної між краплею міді та ZrO_2-керамікою для системи (Cu-17,5Ga)-15Ti/ZrO_2/Cu: витримка 40 хв після контакту розплаву міді з керамічною пластиною

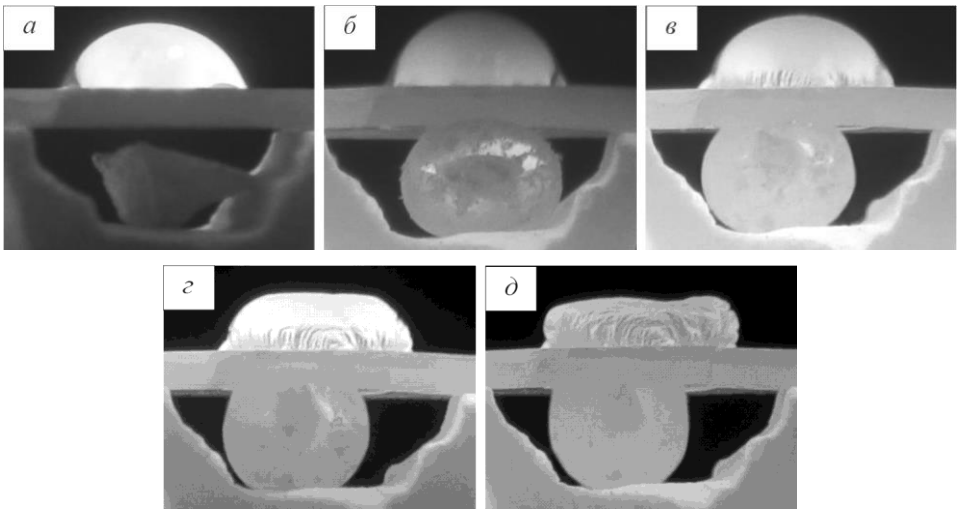


Рис. 5.70. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами Cu-10Ti (крапля зверху) та чистої міді (крапля знизу) після попередньої витримки при 1323 К: *а* — до плавлення міді; *б* — 7 с після плавлення міді; *в*, *г*, *д* — 5, 10 та 19 хв після контакту розплаву міді та ZrO_2 відповідно

Отримані дані схожі до результатів попередніх експериментів: крапля активного металу втрачає сферичну форму, а потім характерний блиск. Крапля

інертного розплаву дещо розтікається по поверхні кераміки. Проте слід зазначити деякі відмінності. Процес відбувається повільніше, ніж у крапель (Cu-17,5Ga)-15Ti, хоча концентрація титану нижча. Можливо, це пов’язано з вищою активністю титану у розплаві міді порівняно з розплавами мідь-галій [16]. Також помітно, що процес змін на поверхні краплі відбувається “знизу вгору”, тобто від контакту активного розплаву з керамікою до вершини краплі. Крім того, варто зазначити, що поверхня краплі після довгої витримки більш рельєфна.

На рис. 5.71 представлені результати експерименту, в якому крапля сплаву Cu-20Ti, попередньо сформована на поверхні ZrO_2 переплавленням у вакуумі, розташована знизу керамічної пластини, а крапля міді — зверху.

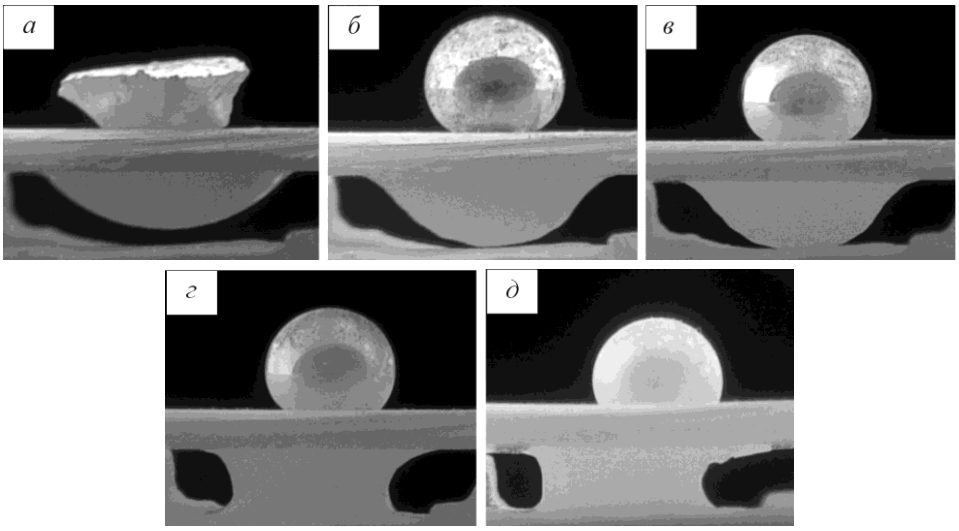
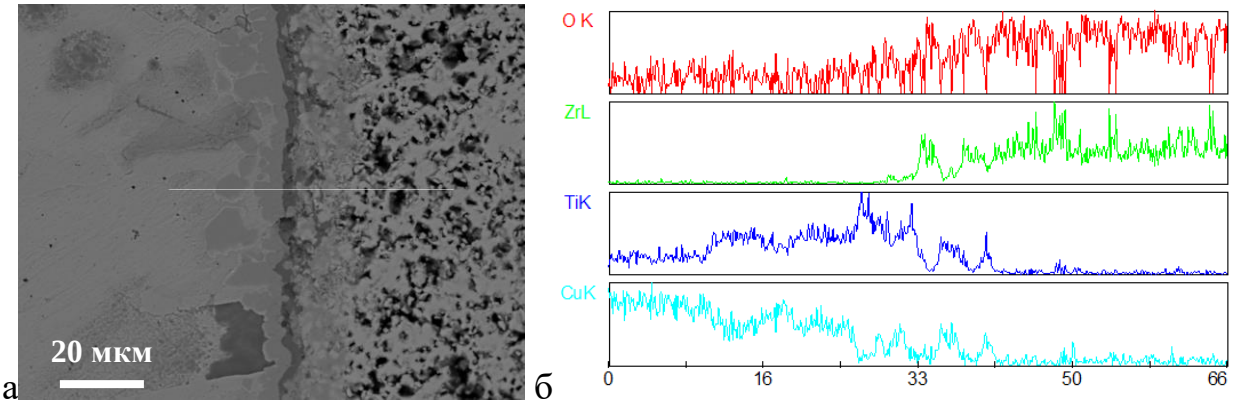


Рис. 5.71. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами чистої міді (крапля зверху) та Cu-20Ti (крапля знизу): а – до плавлення міді; б – плавлення міді; в, г, д – 1, 1,5 та 7 хв після плавлення міді відповідно

Деформація краплі відбулася безпосередньо при плавленні міді, як і в експерименті, результати якого представлені на рис. 5.61, біля підошви краплі сформувалася галтель, що свідчить про неоднорідний склад краплі. Після витримки 1,5 хв (рис. 5.71 г) внаслідок “провисання” крапля торкнулася

графітової підставки та розтеклася по ній. Отже, попри неправильну форму краплі та втрату поверхнею блиску, активний сплав перебував у рідкому (чи принаймні рідкотвердому) стані. При подальшій витримці поверхня краплі втратила гладкість (рис. 5.71 д), крім того спостерігалася деформація (вигин) пластинки з ZrO_2-кераміки. Це може свідчити, що внаслідок взаємодії в системі крапля активного металу закристалізувалася, створивши механічні напруги, які вигнули керамічну пластинку.

Результати досліджень міжфазної області ZrO_2/Cu-20Ti цього зразка за методом СЕМ представлено на рис. 5.72.



а б

Рис. 5.72. Розподіл елементів в контактній області між краплею активного розплаву і ZrO_2-керамікою для системи Cu-20Ti/ZrO_2/Cu, витримка 20 хвилин після контакту розплаву міді з керамічною пластиною: а – мікрофотографія і вибраний відрізок; б – розподіл елементів уздовж вибраного відрізка

Контактна область має складну структуру з кількох шарів. На відстані від діоксиду цирконію затверділий сплав містить мідь і титан, співвідношення компонентів, ймовірно, відповідає складу Cu-20Ti. Ближче до межі розділу розташована фаза у вигляді обширних включень, де збільшується вміст титану і зменшується вміст міді, очевидно, це фаза системи Cu-Ti-O. Далі розташований шар, який містить набагато більше титану, ніж міді та цирконію, і з підвищеною концентрацією кисню, очевидно, він містить оксиди титану. Така структура, де окиснений титан знаходиться між ZrO_2 та Cu_xTi_yO, як вже

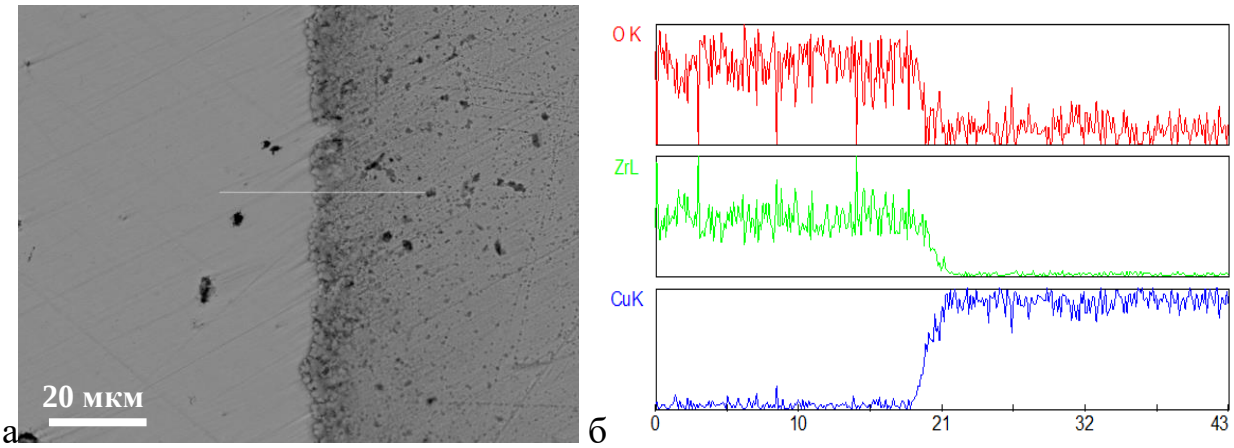
зазначалося, характерна для взаємодії титановмісних металевих розплавів з діоксидом цирконію. Але необхідно вказати, що окиснений титановий шар нерівномірний і не суцільний.

У наступному шарі ближче до діоксиду цирконію присутні три фази: «світла», «сіра» і «темна». «Світла» фаза містить переважно цирконій і кисень, очевидно, це діоксид цирконію, але в «темній» і «сірій» фазах присутні переважно титан і мідь, можна припустити, що це інфільтрований розплав.

У наступній зоні виділяються світлі та темні ділянки. Вся зона містить значну кількість цирконію та кисню, тобто основною фазою є діоксид цирконію, а зона відноситься до підкладки. При цьому в темних ділянках вміст цирконію помітно вищий, а вміст кисню нижчий, ніж у світлих, можна припустити, що при взаємодії з розплавом Cu-Ti підкладка втрачає кисень нерівномірно, тому його дефіцит набагато більший у темних областях. Включення з невеликим вмістом титану і міді також помітне на відстані приблизно 8 мкм від межі зони, тобто відбулося просочування або дифузія компонентів розплаву на цю глибину.

Формування такої структури можна пояснити наступним чином. Під час першого нагрівання, коли підкладка контактувала лише з розплавом міді й титану, утворилася структура, характерна для подібних контактних пар: шар окисненого титану розташовувався безпосередньо на поверхні підкладки, а далі від ZrO_2 шар Cu_xTi_yO. Під час другого нагрівання, коли підкладка контактувала одночасно з розплавами Cu-Ti і міді, стехіометрія діоксиду цирконію була відновлена внаслідок взаємодії з міддю, титан на межі ZrO_2/Cu-Ti додатково окиснювався киснем від підкладки до вищих оксидів, зокрема TiO_2, які в умовах експерименту можуть взаємодіяти з ZrO_2, утворюючи фази складу $(Ti, Zr)_2O_4$. Внаслідок такої взаємодії приповерхневі ділянки підкладки розрихлилися з утворенням пор, через які відбувалося просочування розплаву.

Результати досліджень за допомогою СЕМ для міжфазної області ZrO_2/мідь цього зразка представлено на рис. 5.73.



а б

Рис. 5.73. Розподіл елементів на межі розділу між затверділою краплею міді і ZrO_2-керамікою для системи Cu-20Ti/ZrO_2/Cu, витримка 20 хв після контакту мідного розплаву з керамічною пластиною: a – мікроструктура області розділу і вибраний відрізок; b – розподіл елементів уздовж вибраного відрізка

Поверхня розділу (рис. 5.73 а) нерівномірна, що є ознакою взаємодії. Утворення нових фаз не спостерігається, присутні тільки фаза, багата міддю, і фаза, багата цирконієм і киснем.

Таким чином, при одночасній взаємодії розплавів активного і інертного металу з діоксидом цирконію структура і склад перехідних шарів може залежати від конструкційної схеми зразка і режиму нагріву.

У дослідах за схемою «сендвіч» найбільш інтенсивно з нестехіометричним ZrO_2 взаємодіяли розплави германію та Cu-20Ge. На рис. 5.74 представлені результати експериментів, у яких з ZrO_2-керамікою одночасно взаємодіяли розплави германію ($T_{пл}$ = 1210 К) та (Cu-17,5Ga)-15Ti. Керамічна пластинка була встановлена на підставку з Al_2O_3-кераміки, знизу розташована наважка германію приплюснутої форми, зверху — сплав (Cu-17,5Ga)-15Ti. При плавленні крапля германію торкнулася нижньої поверхні керамічної пластинки, що дозволило спостерігати одночасну взаємодію з оксидом двох розплавів.

У випадку розплавів германію і (Cu-17,5Ga)-15Ti одночасна взаємодія з ZrO_2 проходить дуже інтенсивно, крапля германію виявляє високу адгезію до

поверхні кераміки і демонструє змочування вже через 40 с контакту (рис. 5.74 б). Варто зазначити, що спочатку біля підошви краплі формується галтель (рис. 5.74 б), яка свідчить про нерівномірний склад розплаву, далі крапля розтікається і утворює більш симетричну, ймовірно сферичну, поверхню (рис. 5.74 в-д). Крапля активного металу, у свою чергу, швидко деформується та втрачає металевий блиск (рис. 5.74 б, в), а після довгої витримки і гладкість поверхні.

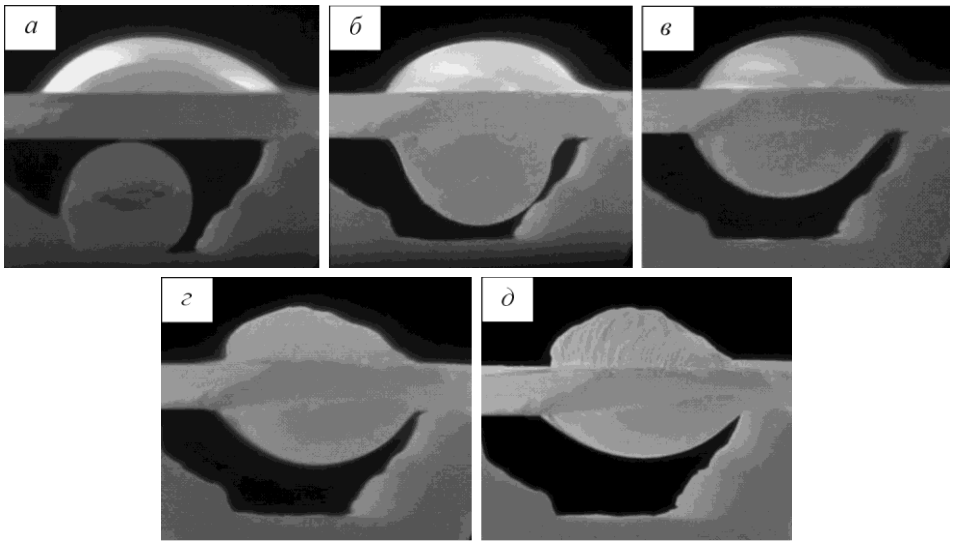


Рис. 5.74. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами (Cu-17,5-Ga)-15Ti (крапля зверху) та германію (крапля знизу): *а* – плавлення германію; *б* – 40 с, 1,5 хв, 13 хв та 29 хв після контакту германію з ZrO_2 відповідно

На рис. 5.75 представлено результати експерименту, в якому з ZrO_2-керамікою одночасно взаємодіяли розплави (Cu-17,5Ga)-15Ti та Cu-20Ge (крапля активного розплаву розташована зверху пластини).

Після контакту розплаву Cu-20Ge з ZrO_2-керамікою, як і в попередніх експериментах, активний розплав втрачав правильну сферичну форму (рис. 5.75 в, г), однак розтікання краплі по поверхні кераміки, на відміну від інших систем, не відбувалося. Більше того, після витримки 10 хв розплав Cu-20Ge відділився від нижньої сторони керамічної пластини (рис. 5.75 г).

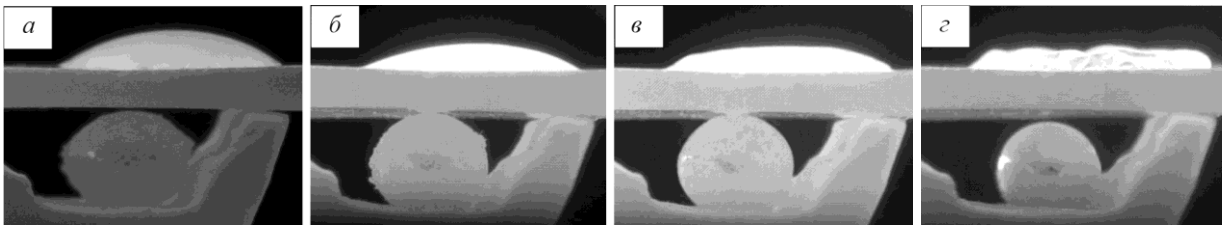


Рис. 5.75. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами (Cu-17,5Ga)-15Ti (крапля зверху) та Cu-20Ge (крапля знизу): а – плавлення Cu–20 Ge; б, в, г – 10 с, 5 хв та 10 хв після контакту Cu-20Ge з ZrO_2 відповідно

На рис. 5.76 представлені результати експерименту, в якому розплави Cu-20Ge та (Cu-17,5Ga)-15Ti також взаємодіяли з ZrO_2, але цього разу крапля Cu-20Ge була розташована зверху. Контакт краплі (Cu-17,5Ga)-15Ti з ZrO_2 був сформований попереднім переплавленням цього сплаву на поверхні пластини ZrO_2 у вакуумі.

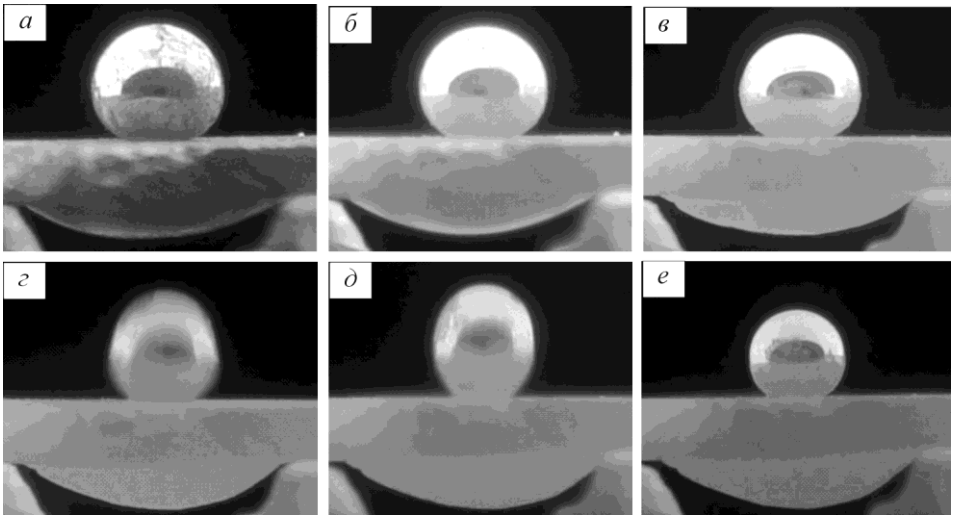


Рис. 5.76. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами Cu-20Ge (крапля зверху) та (Cu-17,5Ga)-15Ti (крапля знизу): а — плавлення Cu-20Ge; б — 2 хв після плавлення Cu-20Ge; в — 10 хв після плавлення Cu-20Ge, підвищення температури до 1423 К; г, д, е — 15, 17 та 20 хв після плавлення Cu-20Ge відповідно

Крапля (Cu-17,5Ga)-15Ti втрачає блиск (рис. 5.76 б) та сферичну форму (рис. 5.76 в-е), проте розтікання краплі Cu-20Ge також не спостерігається. Через 10 хв після плавлення Cu-20Ge температуру досліду підвищено до 1150 °C, проте це не покращило змочування ZrO_2-кераміки розплавом Cu-20Ge (рис. 5.76 в), хоча при цій температурі почалося тремтіння краплі (рис. 5.76 г, д). Розмір краплі Cu-20Ge зменшився, очевидно, внаслідок випаровування, у той же час розмір краплі (Cu-17,5Ga)-15 Ti дещо збільшився (рис. 5.76 е).

Після експерименту затверділа крапля Cu-20Ge відділилася від поверхні кераміки під власною вагою. Отже, хоча розплав мідь-германій взаємодіє з нестехіометричним діоксидом цирконію, це не призводить до підвищення адгезії. Можливо, дефіцит кисню в ZrO_{2-x} недостатній, щоб забезпечити змочування оксиду цим інертним розплавом, оскільки у описаних вище експериментах за схемою «сендвіч», де створювався максимально можливий дефіцит кисню в ZrO_{2-x}, розплави мідь-германій демонстрували найвищу адгезію.

Проведено дослід зі сплавом Cu-20Ge (інертний розплав) при значно більшій кількості титану в системі, в якості активного розплаву використано сплав Cu-50Ti. Маса активного сплаву складала близько 3 г, маса сплаву Cu-20Ge близько 1 г. Результати представлені на рис. 5.77.

Взаємодія відбувалася досить інтенсивно, через 1,5 хв крапля Cu-50Ti помітно втратила металевий блиск (рис. 5.77 в), а через 2 хв з'явилося відхилення її від сферичної форми (рис. 5.77 г), характерне для розшарування розплаву, при якому у рідині присутні дві фази і одна з них змочує тверду підкладку гірше. Далі (рис. 5.77 д, е) співвідношення фаз змінювалося на користь тієї, що змочувала підкладку гірше. Також варто зазначити, що, незважаючи на втрату блиску, поверхня краплі була гладенькою, а форма краплі відносно симетричною, хоча й несферичною. Після витримки 10 хв (рис. 5.77 е) крапля втратила правильну форму. Також помітно, що покращується змочування підкладки інертним розплавом, на відміну від

дослідів з меншою кількістю Ti (рис. 5.75, 5.76). Отже, кількість Ti у цих системах впливає на контактну взаємодію сплаву Cu-Ge з ZrO_2-керамікою. Крім того, варто зазначити розтікання активного розплаву по кераміці, що навіть призвело до перетікання розплаву через край керамічної пластини (рис. 5.77 е).

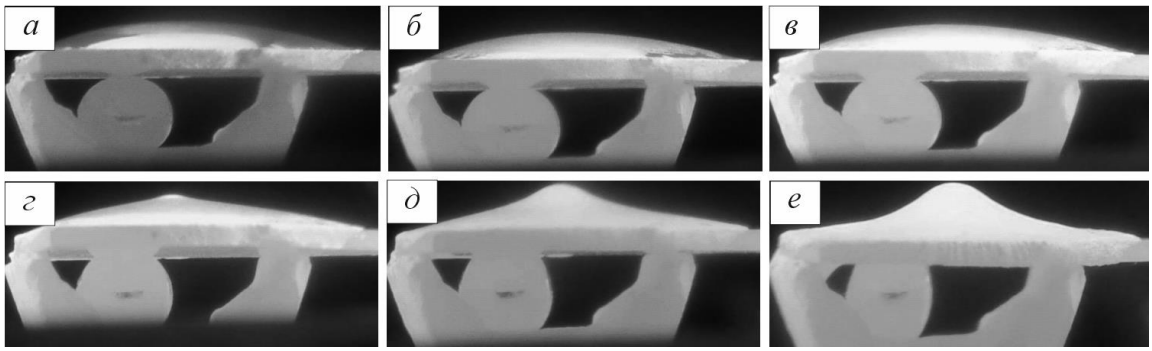


Рис. 5.77. Результати експерименту з одночасним контактом ZrO_2-кераміки з розплавами Cu-50Ti (крапля зверху) та Cu-20Ge (крапля знизу): а — контакт Cu-20Ge з ZrO_2; час витримки після контакту Cu–20 Ge з ZrO_2 — 1 хв (б); 1,5 хв (в); 2 хв (г); 5 хв (д) та 10 хв (е)

Низька адгезія сплавів системи Cu-Ge в експериментах за схемами (Cu-17,5Ga)-15Ti/ZrO_2/Cu-20Ge (рис. 5.75) та Cu-20Ge/ZrO_2/(Cu-17,5Ga)-15Ti (рис. 5.76) може мати наступне пояснення: при одночасній взаємодії активного та інертного розплавів із ZrO_2 активний розплав поглинає з підкладки кисень. В структурі оксиду, таким чином, утворюється його дефіцит, і оксид стає нестехіометричним (ZrO_{2-x}). Це дозволяє інертному розплаву розчиняти цирконій з підкладки, і дефіцит кисню в ній знижується, а стехіометрія ZrO_2 відновлюється. Германій, зокрема у сплаві з міддю, очевидно, має дуже високу спорідненість до цирконію, тому у випадку розплаву системи Cu-Ge (як інертного) та низької кількості титану в активному розплаві поглинання кисню з ZrO_2 активним розплавом відбувається повільніше, ніж поглинання цирконію з підкладки розплавом системи Cu-Ge. Таким чином, безпосередньо під краплею Cu-20Ge присутній діоксид цирконію з низьким дефіцитом кисню, тобто його склад близький до стехіометричного, в той час, як для змочування

діоксиду цирконію металевими розплавами у вакуумі потрібен високий ступінь нестехіометрії, що спостерігалося раніше. Отже, розплав Cu-20Ge не змочував ZrO_2-кераміку внаслідок надто повільного поглинання з неї кисню активним розплавом через низький вміст титану в ньому.

Таким чином, при одночасній взаємодії з діоксидом цирконію активного та інертного металевих розплавів процеси на міжфазних границях демонструють взаємний вплив. З одного боку, поглинання кисню з ZrO_2 активним розплавом сприяє розчиненню цирконію в інертному розплаві, внаслідок чого розплав активується і його адгезія до підкладки підвищується. З іншого боку, розчинення цирконію в інертному розплаві знижує дефіцит кисню у ZrO_2. Отже, в активному розплаві розчиняється більша кількість кисню, що призводить до насичення крапель киснем, наслідком чого є такі ефекти, як втрата краплями активного розплаву металевого блиску та сферичної форми, розшарування активного розплаву, збільшення товщини перехідних шарів на міжфазних межах активного розплаву з ZrO_2.

5.5. Вплив стехіометрії діоксиду цирконію на взаємодію з тонкими плівками металів при відпалі у вакуумі

Нанесені на неметалеву поверхню тонкі металеві плівки можуть фрагментувати, наприклад, збиратися в окремі острівці при нагріванні в вакуумі до температур, які значно нижче температури плавлення металу плівки [527]. Параметри цього процесу залежать як від поверхневого натягу на межі плівки з навколишнім середовищем, так і від зчеплення плівки з підкладкою, чим адгезія в контактній парі вище, тим менше схильність до утворення острівців. Оскільки в попередніх експериментах спостерігалося істотне розходження у взаємодії інертних металів зі стехіометричним і нестехіометричним діоксидом цирконію, було вирішено перевірити вплив стехіометрії ZrO_2 на його взаємодію з тонкими металевими плівками, тобто

нанести такі плівки на підкладки зі стехіометричного і нестехіометричного ZrO_2, відпалювати зразки в вакуумі і порівняти морфологію плівок.

В якості підкладок використовувалися монокристали з ZrO_2, частково стабілізованого 3,5 ат. % Y_2O_3, розрізані на пластинки товщиною 2 мм. Підкладки були відполіровані алмазним порошком дисперсностью 0,7-0,3 мкм. Частину підкладок відпалили у вакуумі при 1900 °С протягом 60 хв, щоб забезпечити високий дефіцит кисню в діоксиді цирконію. Далі на поверхню як стехіометричних, так і нестехіометричних підкладок були напилені електронно-променевим методом тонкі плівки металів: платини, паладію, нікелю та міді. Товщина плівок складала 100 нм. Далі підкладки з нанесеними металевими плівками відпалювали в вакуумі протягом 10 хв при різних температурах, які були на 30-10 % нижче температур плавлення напилених металів за абсолютною шкалою. Відпалені зразки досліджувалися на оптичному мікроскопі при різних збільшеннях.

На рис. 5.78 представлені мікрофотографії тонких плівок платини, відпалених при різних температурах (1280 °С і 1400 °С) на підкладках зі стехіометричного («білого») і нестехіометричного («чорного») монокристалічного діоксиду цирконію, збільшення 125.

Незважаючи на те, що збільшення відносно невелике, помітно, по-перше, що морфологія плівок змінюється після відпалу, по-друге, що на стехіометричному і нестехіометричному діоксиді цирконію формуються покриття різних структур, на стехіометричному утворюються великі світлі ділянки з темними проміжками, причому ефект посилюється з підвищенням температури відпалу (рис. 5.78 а, в), в той час, як на поверхні підкладки з нестехіометричного діоксиду цирконію плівка не фрагментує, однак на ній утворюються темні плями, які, ймовірно, являють собою продукти взаємодії платини з підкладкою (рис. 5.78 б, г).

На рис. 5.79 представлені мікрофотографії цих же зразків після відпалу при 1400 °С з великим збільшенням (×1000).

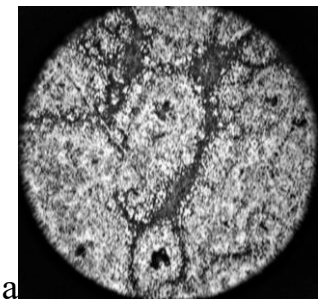
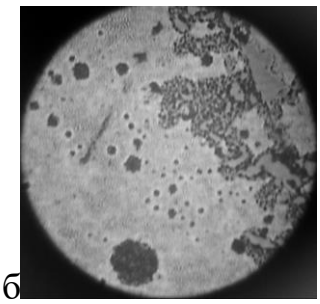
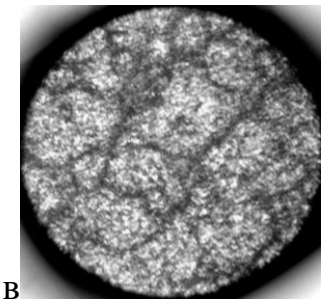
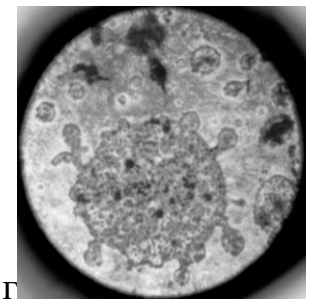
а  б  в  г 

Рис. 5.78. Мікрофотографії тонких плівок платини, нанесених на поверхню «білого» та «чорного» діоксиду цирконію, після відпалу в вакуумі (×125): а – «білий», відпал при 1280 °С; б – «чорний», відпал при 1280 °С; в – «білий», відпал при 1400 °С; г – «чорний», відпал при 1400 °С

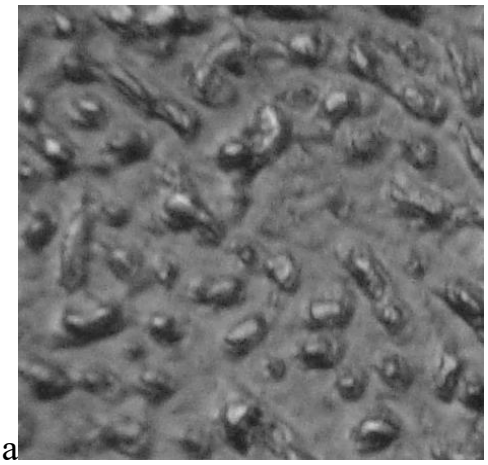
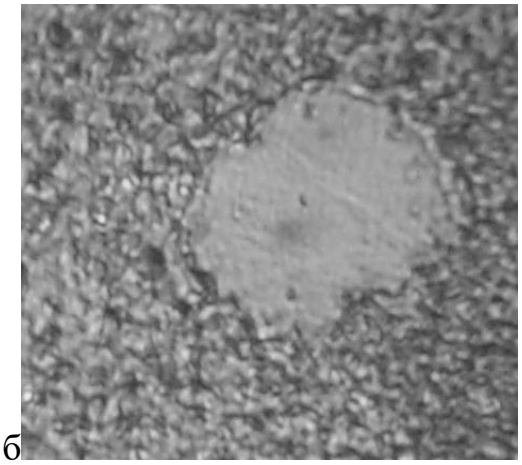
а  б 

Рис. 5.79. Мікрофотографії тонких плівок платини, нанесених на поверхню діоксиду цирконію після відпалу в вакуумі при 1400 °С, ×1000: а – на «білому» діоксиді цирконію; б – на «чорному» діоксиді цирконію

Видно, що на поверхні стехіометричного діоксиду цирконію плівка платини трансформувалася в виражену острівцеву структуру (рис. 5.79 а) з досить великими розмірами фрагментів, в той час як на поверхні нестехіометричного діоксиду цирконію, хоча плівка і втратила однорідність, вираженої фрагментації не відбулося, це свідчить про високу адгезію платини до підкладки, яка перешкоджає стягуванню покриття в окремі острівці.

Мікрофотографії тонких плівок паладію, нанесених на стехіометричний і нестехіометричний діоксид цирконію при різних збільшеннях після відпалу при 1100 °С представлені на рис. 5.80, після відпалу при 1300 °С на рис. 5.81.

а б в г

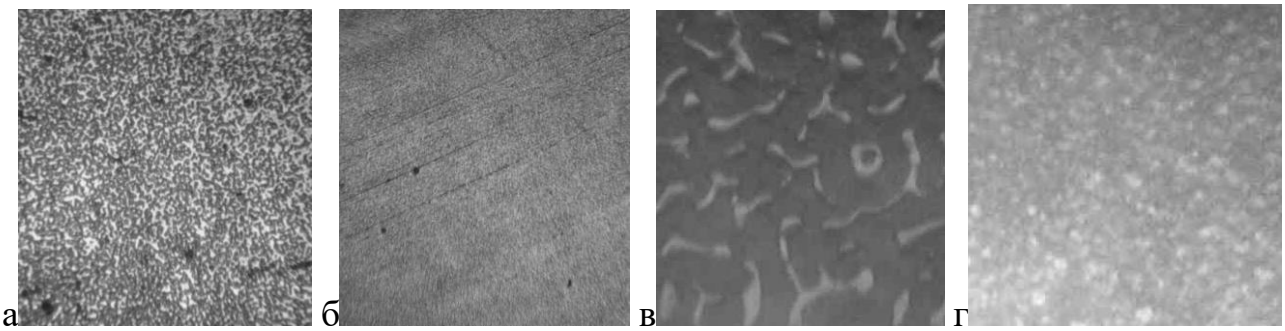
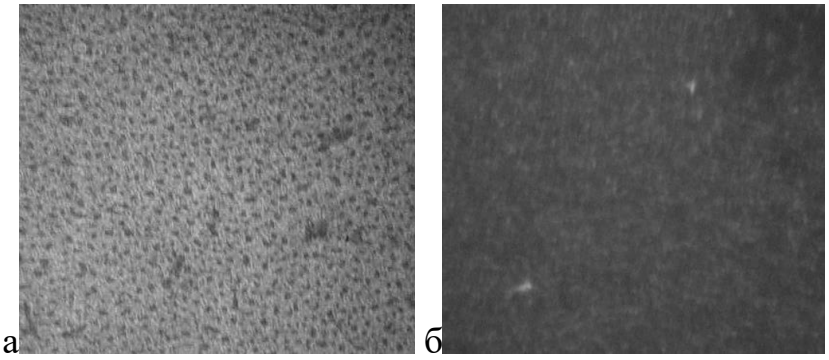


Рис. 5.80. Мікрофотографії тонких плівок паладію, нанесених на діоксид цирконію, після відпалу в вакуумі при 1100 °С: а – на «білому», ×250; б – на «чорному», ×250; в – на «білому», ×1000; г – на «чорному», ×1000;

а б



в г

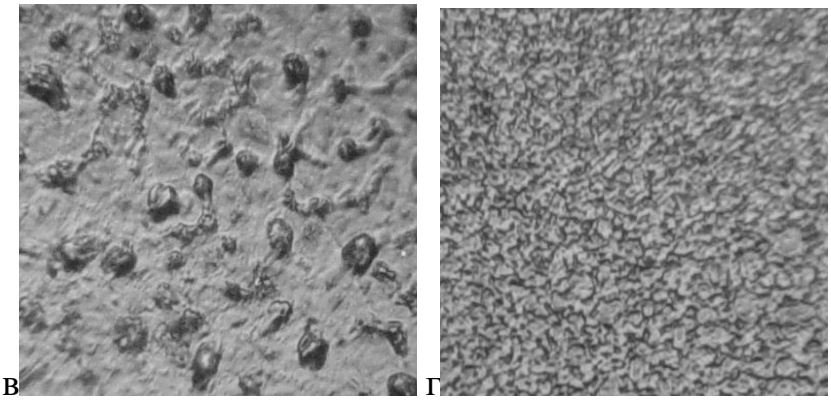


Рис. 5.81. Мікрофотографії тонких плівок паладію, нанесених на поверхню діоксиду цирконію, після відпалу в вакуумі при 1300 °С: а – на «білому», ×250; б – на «чорному», ×250; в – на «білому», ×1000; г – на «чорному», ×1000

Так само як у випадку платини, помітно відмінність в морфології плівок, нанесених на стехіометричний і нестехіометричний діоксид цирконію: на стехіометричному відбувається фрагментація плівки з формуванням острівцевої структури, при 1100 °С утворюються фрагменти паладію витягнутої

форми, підвищення температури до 1300 °С призводить до формування компактних острівців; на нестехіометричному діоксиді цирконію плівка паладію після відпалу також втратила однорідність, однак вираженою фрагментації не відбулося, отже можна припустити високу адгезію плівки до підкладки. Як і в випадку платини, відмінність в будові відпалених плівок паладію на діоксиді цирконію різної стехіометрії помітні вже при відносно невеликих збільшеннях.

На рис. 5.82 представлені мікрофотографії тонких плівок нікелю, нанесених на поверхню підкладок з діоксиду цирконію (стехіометричного і нестехіометричного) після відпалу в вакуумі при 900 °С (рис. 5.82 а, б) і 1000 °С (рис. 5.82 в, г).

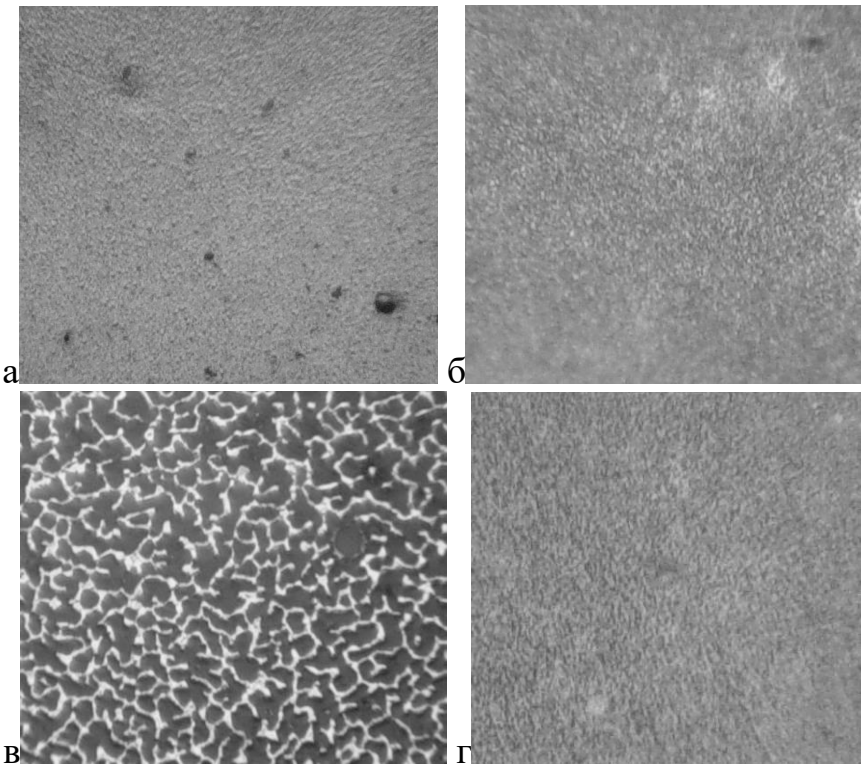


Рис. 5.82. Мікрофотографії плівок нікелю, нанесених на поверхню діоксиду цирконію, після відпалу в вакуумі, ×1000: а – на «білому», відпал при 900 °С; б – на «чорному», відпал при 900 °С; в – на «білому», відпал при 1000 °С; г – на «чорному», відпал при 1000 °С

Після відпалу при 900 °С фрагментації плівок нікелю до утворення острівцевої структури не спостерігається ні на стехіометричному, ні на нестехіометричному діоксиді цирконію, хоча плівка все ж втрачає гладкість. На нестехіометричному неоднорідність навіть вище, ніж на стехіометричному, можна зазначити, що присутні світлі і темні фрагменти, проте важко визначити, чи є темні ділянки відкритою підкладкою або навпаки сформувалися на світлій поверхні з плівки нікелю. При цьому розмір фрагментів дуже невеликий, можна припустити, що темні ділянки являють собою нову фазу з продуктів реакції покриття з підкладкою і мають високу адгезію як до підкладки, так і до світлих фрагментів.

Після відпалу при 1000 °С на нестехіометричному діоксиді цирконію нікель збирається в протяжні острівці, а на нестехіометричному структура плівки стає рівномірнішою, ніж після відпалу при 900 °С, ймовірно за рахунок більшої кількості сформованої нової фази.

Тобто, плівки нікелю на поверхні діоксиду цирконію при відпалі у вакуумі поводяться аналогічно плівкам благородних металів: на стехіометричному оксиді фрагментуються до утворення острівців, на нестехіометричному зберігають відносну суцільність.

На рис. 5.83 представлені мікрофотографії тонких плівок міді, нанесених на поверхню підкладок з діоксиду цирконію після відпалу при 700 °С (рис. 5.83 а, б) і 900 ° С (рис. 5.83 в).

Після відпалу при 700 ° С плівка міді на стехіометричному діоксиді цирконію чітко фрагментувала на острівці (рис. 5.83 а), адгезія яких до підкладки була дуже низькою, покриття легко видалялося механічно. На нестехіометричному морфологія покриття неоднорідна, присутні ділянки, де мідь фрагментувала на окремі острівці, і ділянки, на яких мідний шар зберіг видиму суцільність (рис. 5.83 б).

Пояснити цей феномен можна наступним чином: мідь, як і в випадку контакту рідкого розплаву з нестехіометричним діоксидом цирконію, взаємодіє з «надлишковим» цирконієм підкладки, причому не по всій поверхні контакту,

а починаючи з утворення «зародків» продуктів цієї взаємодії з поступовим їх розростанням вздовж міжфазної поверхні.

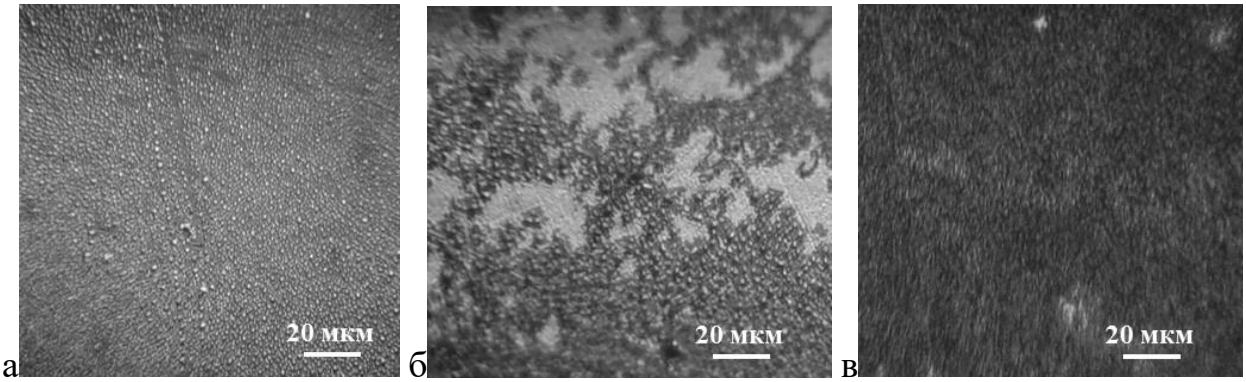


Рис. 5.83. Мікрофотографії плівок міді, нанесених на поверхню діоксиду цирконію, після відпалу в вакуумі: а – на «білому», відпал при 700 °С; б – на «чорному», відпал при 700 °С; в – на «чорному», відпал при 900 °С;

Однак при такій взаємодії стехіометрія поверхневого шару відновлюється за схемою, описаною реакцією (5.3), в результаті оксидноирконієва підкладка під плівкою і на найближчих ділянках стає стехіометричною, без «надлишкового» цирконію, тому мідне покриття в цих областях не може взаємодіяти з підкладкою і збирається в острівці. Причому, температура експерименту занадто низька і не забезпечує рухливості аніонів, яка могла б гомогенізувати склад підкладки, як, ймовірно, відбувалося при відпалі плівок платини, паладію і нікелю, тому плівки цих металів однорідні за будь-яких температур відпалу. Підтвердженням цієї гіпотези є те, що відпал при 900 °С призводить до взаємодії мідної плівки з нестехіометричним діоксидом цирконію з формуванням однорідного покриття, що складається, ймовірно, з продуктів реакції (рис. 5.83 в).

Таким чином, як і передбачалося, стехіометрія діоксиду цирконію впливає на морфологію нанесених на нього тонких металевих плівок після відпалу: метали покриття взаємодіють з нестехіометричним діоксидом цирконію, за рахунок чого забезпечується адгезія в контактній парі, що

перешкоджає фрагментації плівки, яка спостерігається в аналогічних умовах у покриттів, нанесених на стехіометричний діоксид цирконію.

5.6. Різниця потенціалів при одночасній взаємодії ZrO_2-кераміки з інертним і активним металевими розплавами

В експериментах по описаній вище схемі «сендвіч» дослідний зразок являв собою пластинку з високотемпературного твердого електроліту (ZrO_2- або HfO_2-кераміка), з одного боку якої відбувалася реакція окиснення титану киснем з кераміки, а з іншого боку розчинення «надлишкового» цирконію в інертному розплаві, тобто, фактично, відновлення цирконію. Таким чином, дослідний зразок в експерименті за схемою «сендвіч» є гальванічним елементом або аналогом паливної комірки, в якій окисний і відновний процеси також розділені твердим електролітом, часто з ZrO_2, тому між краплею інертного металу з одного боку пластинки з ZrO_2-кераміки і активним металевим розплавом з іншого боку пластинки повинна виникати різниця потенціалів.

Щоб перевірити це припущення, була проведена серія експериментів за схемою «сендвіч» з додослідною збіркою зразка мідь/ZrO_2-кераміка/мідь/титан. При нагріванні зразків у вакуумі спочатку відбувається утворення евтектики мідь-титан, яка взаємодіє з діоксидом цирконію за реакцією (5.6) ($ZrO_2 + Ti = ZrO_{2-x} + TiO_x$). Таким чином забезпечується дефіцит кисню в діоксиді цирконію. При подальшому нагріванні розташована з іншого боку керамічної пластинки мідь плавиться і взаємодіє з керамікою за схемою:

$$ZrO_{2-x} = (1-0{,}5x)ZrO_2 + xZr_{(Cu)} \qquad (5.10)$$

Загальний процес може бути описаний реакцією:

$$ZrO_2 + xTi = (1-0{,}5x)ZrO_2 + xZr_{(Cu)} + TiO_x \qquad (5.11)$$

Щоб виміряти різницю потенціалів, яка повинна виникати при реакціях (5.6), (5.10) і (5.11) до мідної наважки на верхній стороні пластинки з ZrO_2-кераміки і до титанової основи зразка були приєднані молібденові проводи. Зразок поміщали у вакуумну піч, протилежні кінці проводів були виведені за межі вакуумної камери і підключені до вольтметру (рис. 5.84). Експерименти проводили при температурі плавлення міді з варіюванням маси мідних наважок.

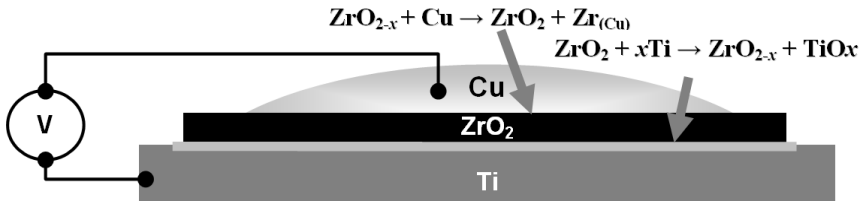


Рис. 5.84. Схема експерименту для вимірювання різниці потенціалів при одночасному контакті з діоксидом цирконію активного (мідь-титан) та інертного (мідь) металевих розплавів

При плавленні міді на кінцях молібденових дротів дійсно виникала напруга. Її величина знижувалася досить швидко, практично до нуля протягом 1 хв, очевидно, тому, що реакція в системі наближалася до рівноваги. Тобто, зразок в цьому експерименті є скоріше акумулятором, запас енергії якого обмежений кількістю реагентів, ніж паливною коміркою, в якій речовини для електрохімічної взаємодії подаються ззовні.

Максимальні величини напруг для мідних крапель різної маси показані в таблиці 5.3. На рис. 5.85 представлена залежність електрорушійної сили, що виникає в системі, від маси мідної наважки для цих експериментів.

Таким чином, при одночасній взаємодії з діоксидом цирконію активного і інертного металевих розплавів виникають досить істотні електрорушійні сили між цими розплавами, які ростуть зі збільшенням маси мідної наважки. Тобто, зразки в експериментах по схемі «сендвіч» дійсно є гальванічними елементами.

Таблиця 5.3

Максимальні напруги, що виникають при експериментах по схемі «сендвіч» з додослідною збіркою мідь/ZrO_2-кераміка/мідь/титан з різних сторін керамічної пластинки

Маса мідної наважки, 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

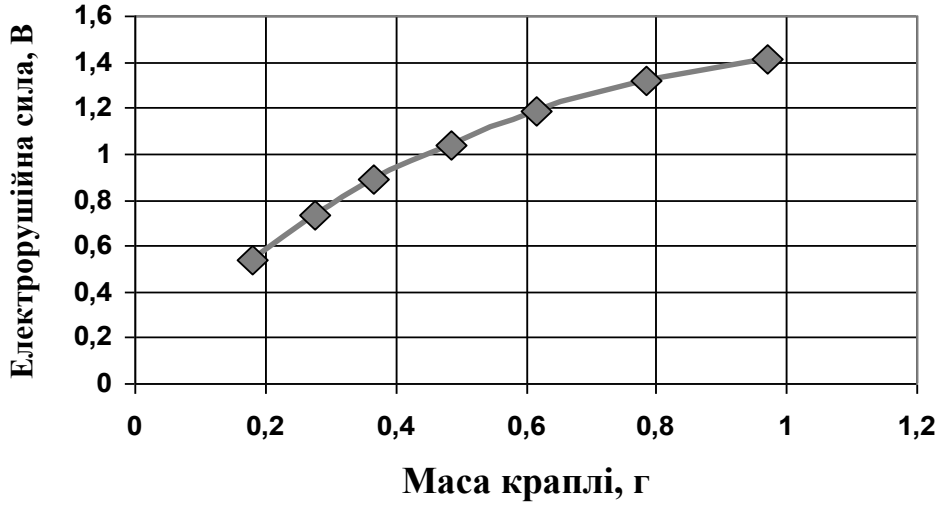


Рис. 5.85. Залежність різниці потенціалів, що виникає в експериментах по схемі «сендвіч» з додослідною збіркою мідь/ZrO_2-кераміка/мідь/титан між мідною краплею з одного боку кераміки і титановою пластиною з іншого боку кераміки від маси мідної наважки

5.7. Вплив пропускання електричного струму крізь міжфазну поверхню на контактну взаємодію ZrO_2, TiO_2 і HfO_2 з металевими розплавами

Досліджувані оксиди перехідних елементів четвертої групи мають унікальні електрофізичні властивості, зокрема, високотемпературну провідність іонного типу. Електричні явища можуть впливати на контактну взаємодію в

системах рідина – тверде тіло, для низькотемпературних систем досить давно відомі ефекти електрокапілярності [528]. Взаємозв'язок електричних і капілярних явищ в високотемпературних системах вивчений значно менше, тому було приділено увагу цим питанням.

Оскільки контактна взаємодія діоксиду цирконію з металевими розплавами може призводити до виникнення різниці потенціалів в системі, тобто генерації електричного струму, можливий і протилежний ефект, тобто вплив пропускання струму крізь контактну пару метал / діоксид цирконію на взаємодію розплаву з оксидом. Щоб перевірити це припущення було проведено спеціальний експеримент. Спочатку був забезпечений надійний струмопідвід до ZrO_2, для чого на поверхні пластинки з ZrO_2-кераміки товщиною 1,5 мм була розплавлена наважка платини, далі до затверділої платинової краплі підключили молібденовий дріт. На протилежній (верхній) стороні пластинки розташували наважку міді, до якої також підвели провід. Зразок розташували у вакуумній печі, кінці проводів вивели за межі вакуумної камери і під'єднали до джерела постійного струму (випрямлювача), до платинової краплі був підключений негативний контакт, а до мідної наважки позитивний. Для регулювання сили струму використовувався вбудований в випрямляч резистор змінного опору.

Після плавлення краплі міді на молібденові дроти був поданий електричний струм величиною 1 А. Сам факт того, що електричний струм проходив по зібраному колу, свідчить про достатню провідність ZrO_2-кераміки в умовах експерименту. Зазначався також розігрів зразка під дією електричного струму, внаслідок чого світіння крапель і кераміки було сильніше, ніж самосвітіння матеріалу, характерне для температури експерименту.

Виявлено, що пропускання струму крізь міжфазну межу дійсно впливає на змочування ZrO_2-кераміки міддю: спостерігалося розтікання краплі, після витримки протягом 30 хв крайовий кут змочування становив близько 80°, крім того, зазначено утворення на поверхні кераміки навколо краплі темної області з чіткою межею, як в експериментах по змочування металевими розплавами, що

містять активний компонент (рис. 5.1, рис. 5.4). Фотографія зразка після експерименту представлена на рис. 5.86.

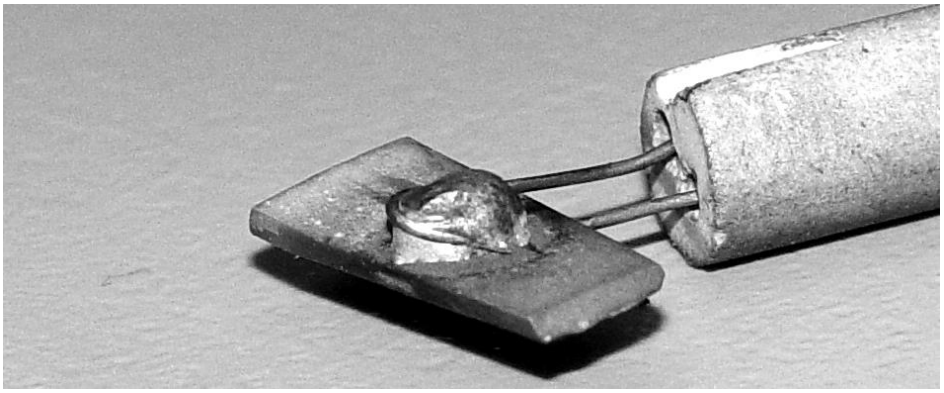


Рис. 5.86. Зразок після експерименту по пропусканню електричного струму крізь міжфазну межу між розплавом міді і діоксидом цирконію в вакуумі

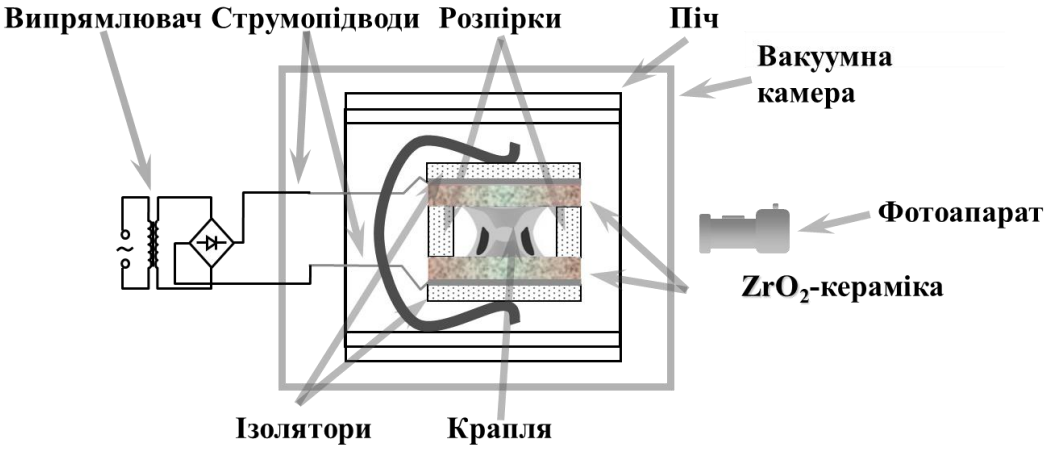


Рис. 5.87. Схема експерименту по дослідженню впливу пропускання електричного струму крізь міжфазну межу на контактна взаємодія металевих розплавів зі ZrO_2-керамікою

Використана в описаному експерименті схема незручна для безпосереднього спостереження, зокрема, зразок був нестійкий, підключений безпосередньо до розплавленої краплі електрод перешкоджав вимірюванню крайових кутів змочування. Тому для подальших експериментів використовувалася схема, в якій крапля досліджуваного металевого розплаву розташовувалася між двома струмопровідними пластинами, на рис. 5.87

представлена схема, в якій обидві пластини виготовлені з ZrO_2-кераміки. отографія одного з експериментальних зразків, в якому верхня і нижня струмопровідні пластини також були керамічними, представлена на рис. 5.88.

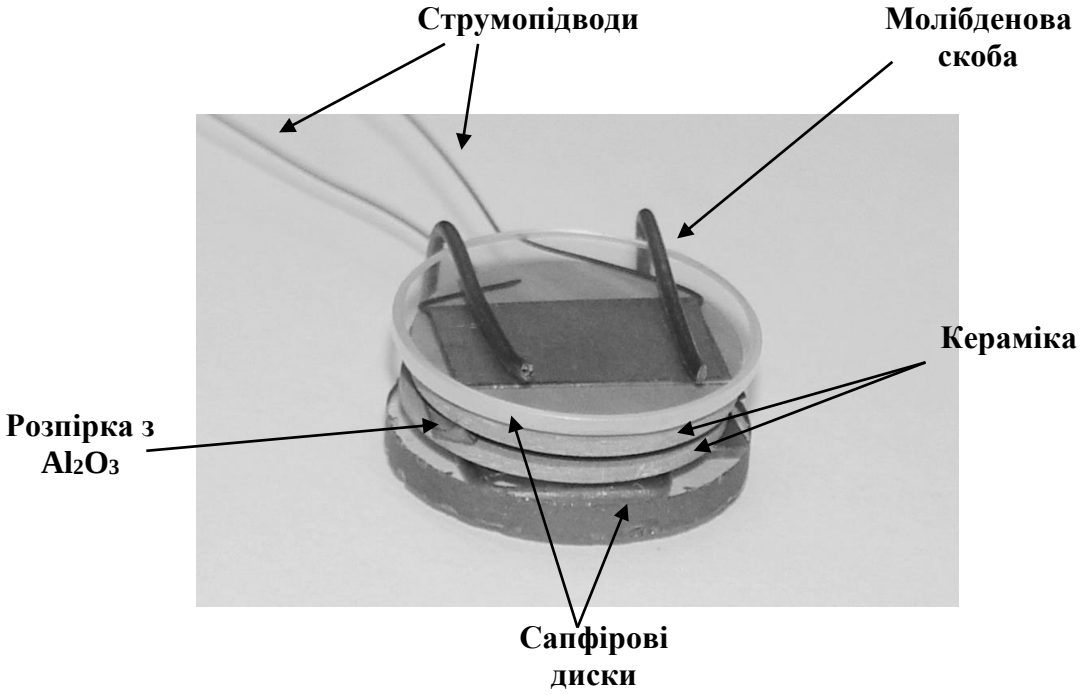


Рис. 5.88. Зразок для дослідження впливу пропускання електричного струму крізь міжфазну межу на контактну взаємодію металевих розплавів з ZrO_2-керамікою

Зразок являв собою дві пластини з матеріалів, що характеризуються провідністю при температурі експерименту (обидві з кераміки, або одна з кераміки, інша з молібдену), між якими ставили розпірки з Al_2O_3-кераміки. Підведення напруги до ZrO_2-кераміки забезпечувався молібденовими пластинами з приєднаними молібденовими проводами. Струмопідводи притискалися до кераміки за допомогою скоби з молібденового дроту товщиною 1,2 мм через пластинки з оксиду алюмінію (кераміки або сапфіру) в якості ізоляторів. В експериментах з міддю або її сплавами між струмопідводами і керамікою вставлялася мідна фольга для поліпшення контакту. У зазорі між пластинами розташовували наважку досліджуваного

металу, збірку поміщали у вакуумну піч, струмопідводи приєднували до проводів, що виходили назовні вакуумної камери. Створювався вакуум, зразки нагрівалися, при досягненні експериментальної температури на струмопідводи подавали постійний струм від випрямлювача, краплю розплаву фотографували через вікно за допомогою цифрового фотоапарату.

5.7.1. Вплив пропускання електричного струму крізь міжфазну поверхню на змочування ZrO_2-кераміки металевими розплавами

Спочатку були проведені експерименти з краплями міді, розташованими між двома пластинками з ZrO_2-кераміки, на рис. 5.89 представлені фотографії такої краплі, через яку пропускали струм силою 1 А.

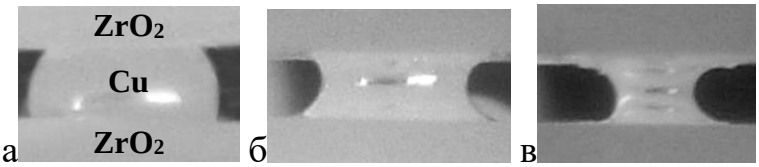


Рис. 5.89. Експеримент по пропусканню струму силою 1 А крізь міжфазну поверхню мідь/ZrO_2, крапля розташована між пластинками з ZrO_2-кераміки («плюс» вгорі): а – без пропускання струму; б – пропускання струму протягом 5 хв; в – пропускання струму протягом 16 хв

До того, як на струмопідводи було подано напругу, мідь не змочувала ZrO_2-кераміку (рис. 5.89 а) проте проходження електричного струму крізь міжфазну межу металевого розплаву з твердим оксидом дуже істотно вплинуло на контактні процеси, протягом 15 хв відбулося практично повне розтікання краплі, тобто крайовий кут змочування став близьким до нуля (рис. 5.89 в). Спостерігалося суттєве потемніння кераміки.

Варіювалася сила струму (рис. 5.90), проведені експерименти на таких само зразках (мідь між пластинками з ZrO_2-кераміки), в яких вона дорівнювала 2 А (рис. 5.90 а, б) і 3 А (рис. 5.90 в, г). Повне розтікання було досягнуто

протягом 10 хв при пропускання струму силою 2 А і протягом 3 хв при струмі силою 3 А. Тобто, з підвищенням сили струму, що пропускається крізь міжфазну границю між твердим діоксидом цирконію і розплавом міді, прискорюється розтікання розплаву по поверхні оксиду. Можна зазначити неоднорідність поверхні розплаву, можливо пов'язану з присутністю в ньому твердої фази або формуванням поверхневої плівки.

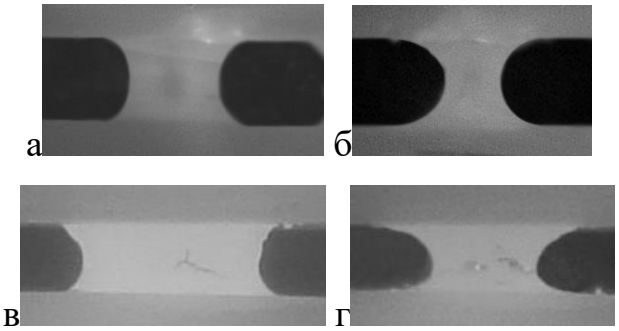


Рис. 5.90. Експерименти з пропускання струму крізь міжфазну поверхню мідь/ZrO_2, крапля розташована між пластинками з ZrO_2-кераміки («плюс» вгорі): а – пропускання струму силою 2 А протягом 5 хв; б – пропускання струму силою 2 А протягом 10 хв; в – пропускання струму силою 3 А протягом 1 хв; г – пропускання струму силою 3 А протягом 5 хв

Також важливо зазначити, що крайові кути змочування були близькі для обох пластин з ZrO_2-кераміки, як підключеної до позитивного електроду, так і підключеної до негативному електроду.

На рис. 5.91 представлені кінетичні криві розтікання розплаву у вигляді графіків залежності крайових кутів змочування від часу для електричного струму різної сили — 1, 2 і 3 А. Можна зазначити, що вони аналогічні залежностям змочування оксидних матеріалів активними металевими розплавами від концентрації активного елементу в розплаві [1].

Також були проведені експерименти з пропусканням струму крізь міжфазні межі мідної краплі, розташованої між пластинами з ZrO_2-кераміки і молібдену, при цьому варіювалася не тільки сила струму (проведені

експерименти при 1 А і 2 А), але і його напрямок, в одних експериментах «плюс» підключався до керамічної пластини, а «мінус» до молібденової, в інших навпаки, «плюс» підключався до молібдену, а «мінус» до ZrO_2.

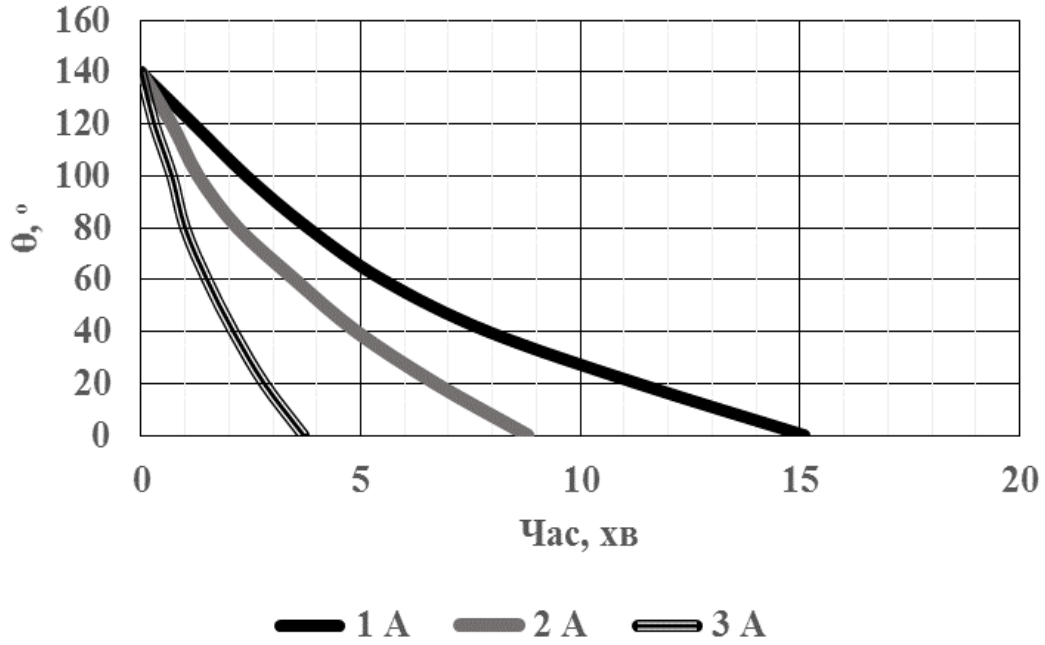


Рис. 5.91. Кінетика розтікання мідної краплі, розташованої між пластинами з ZrO_2-кераміки, в експериментах з пропускання струму крізь міжфазну межу діоксиду цирконію з розплавом міді при струмах різної сили

На рис. 5.92 представлені фотографії краплі міді, розташованої між молібденом і ZrO_2, при пропусканні струму крізь міжфазну межу, позитивний електрод підключений до ZrO_2-кераміки. На рис. 5.93 представлені кінетичні криві розтікання металевого розплаву по поверхні ZrO_2 в цих експериментах (мідна крапля між ZrO_2 і молібденом) при різній силі струму.

Якщо порівняти рис. 5.90 і рис. 5.92, помітно, що кінетика розтікання по поверхні кераміки аналогічна в експериментах, де мідна крапля розташовувалася між пластинами з ZrO_2-кераміки і між керамічною та молібденовою пластинами.

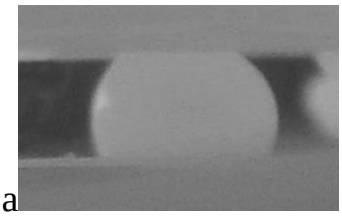
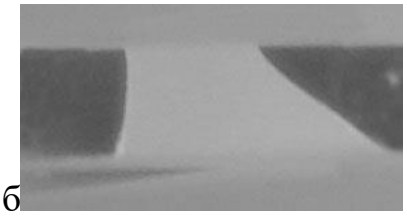
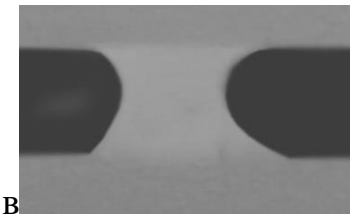
а  б  в 

Рис. 5.92. Розтікання мідної краплі, розташованої між пластинками з ZrO_2-кераміки (вгорі) і молібдену (внизу), в експериментах по пропусканню струму силою 1 А крізь міжфазну межу діоксиду цирконію з металевим розплавом, «плюс» вгорі: а – плавлення; б – 3 хв; в – 8 хв

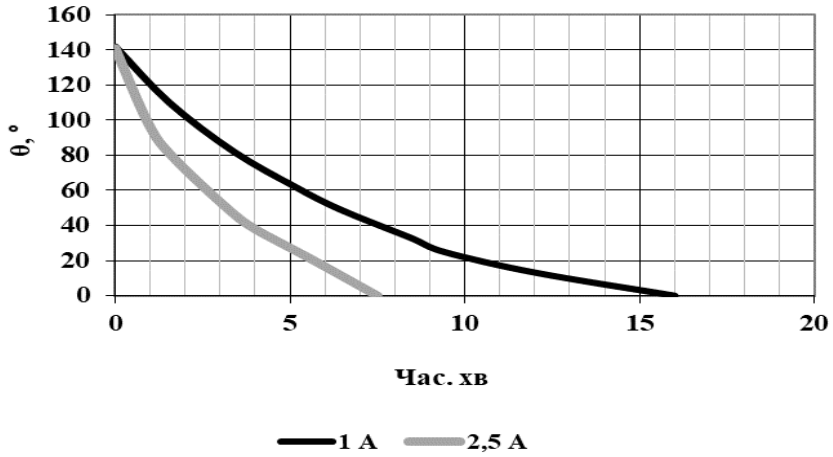


Рис. 5.93. Кінетика розтікання мідної краплі, розташованої між пластинами з ZrO_2-кераміки і молібдену, в експериментах по пропускання струму крізь міжфазну межу діоксиду цирконію з металевим розплавом при струмах різної сили, до кераміки підключений позитивний електрод

Досліджувалося пропускання струму крізь краплю міді, розташовану між ZrO_2-керамікою і молібденом в умовах, коли позитивний електрод був підключений не до діоксиду цирконію, як в попередніх експериментах, а до молібдену, а негативний, відповідно, до ZrO_2-кераміки, тобто, струм протікав крізь ті ж міжфазні межі, але в протилежному напрямку. На рис. 5.94 представлена фотографія цієї краплі після пропускання струму силою 1 А протягом 15 хв.

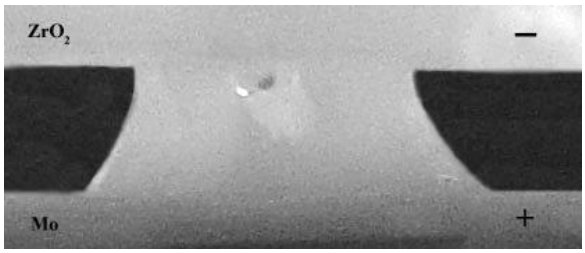


Рис. 5.94. Крапля розплаву міді, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки (зверху) і молібдену (знизу) після пропускання струму силою 1 А протягом 15 хв, 1100 ° С

В цьому експерименті також спостерігається деяке поліпшення змочування ZrO_2 міддю, однак ефект значно слабший, ніж при підключенні до керамічної пластини позитивного електроду, мінімальний крайовий кут змочування складав близько 90°. Підвищення сили струму до 2 А призводило до формування газових бульбашок поблизу контакту мідної краплі з керамікою і супроводжувалося різким зниженням вакууму. У цьому ж експерименті було змінено напрям струму, позитивний електрод підключили до кераміки, а негативний до молібдену. Після подачі напруги на електроди мідь розтікалася по кераміці так само, як в експериментах в яких позитивний електрод був від початку підключений до ZrO_2.

На рис. 5.95 представлені фотографії краплі розплаву мідь-галій (17,5 ат.% галію), розташованої між пластинками з ZrO_2-кераміки при пропусканні струму силою 1,5 А.

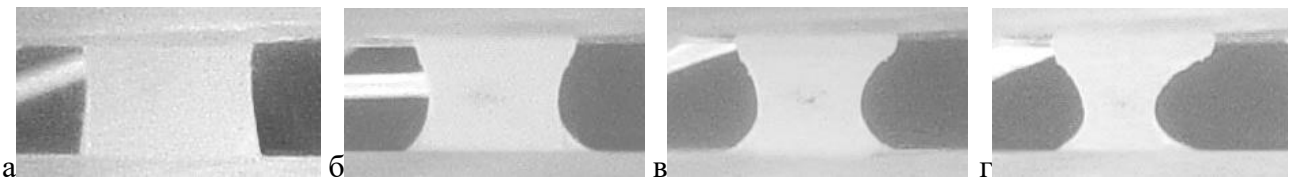


Рис. 5.95. Крапля розплаву Cu-17,5Ga, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки при пропусканні струму силою 1,5 А, температура 1100 °С, «плюс» внизу: а – 1 хв; б – 5 хв; в – 8 хв; г – 11 хв

Під дією струму так само, як і у випадку чистої міді, відбувається розтікання розплаву мідь-галій по поверхні ZrO_2, причому по обох пластинах. Кінетичні криві розтікання розплаву мідь-галій по поверхні ZrO_2 під дією струму, що проходить крізь міжфазні межі, представлені на рис. 5.96.

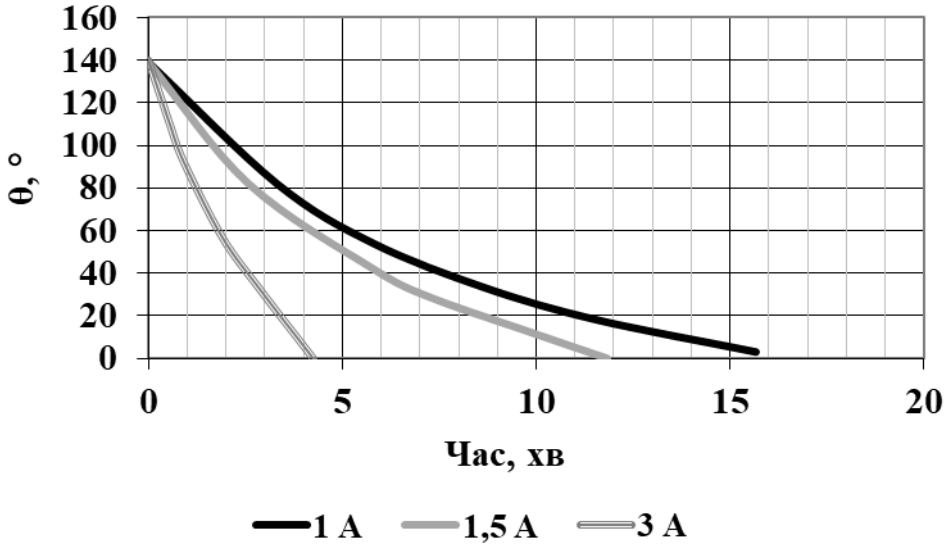


Рис. 5.96. Кінетика розтікання краплі сплаву Cu-17,5Ga, розташованої між пластинами з ZrO_2-кераміки, в експериментах з пропускання струму крізь міжфазну межу діоксиду цирконію з металевим розплавом при струмах різної сили

З посиленням струму розтікання прискорюється, як і в випадку міді, також можна зазначити схожість кінетики розтікання для розплавів чистої міді і сплаву мідь-галій. Однак поблизу пластини, до якої підключений негативний контакт (на рис. 5.95 вона розташована вгорі) поверхня розплаву втрачає гладкість, безпосередньо в контактній області можна зазначити формування твердої фази. По пластині, до якої підключений позитивний контакт, розплав розтікається без помітного формування нової фази.

Також досліджувався змочування при пропусканні струму крізь міжфазні межі розплавів нікелю з ZrO_2 і Ni-20Cr з ZrO_2. Сплав Ni-20Cr був обраний оскільки цей склад привабливий, як основа для високотемпературних припоїв:

згідно діаграмі стану хром-нікель (рис. 5.97 [529]) він характеризується досить високою температурою плавлення (близько 1410 °С), гомогенністю і вузьким інтервалом між ліквідусом і солідусом, крім того, присутність хрому підвищує стійкість сплавів до окиснення.

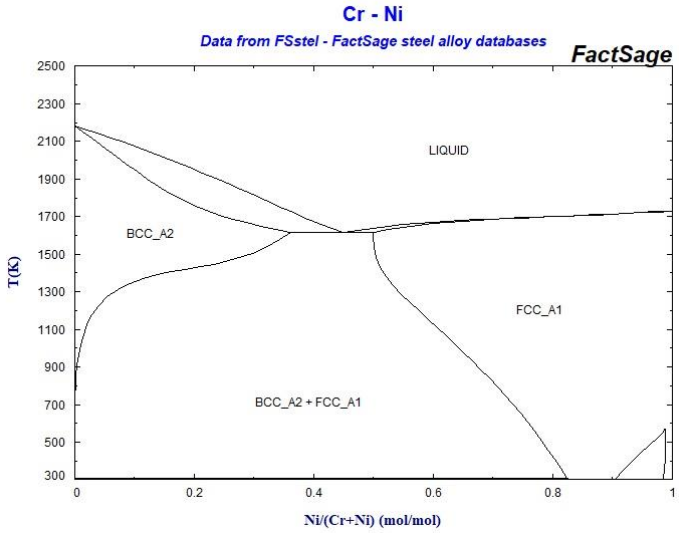


Рис. 5.97. Діаграма стану хром-нікель [529]

Температура експериментів складала 1470 °С для чистого нікелю і 1450 °С для сплаву нікель-хром. Використовувалися схеми, в яких краплі досліджуваних металевих розплавів розташовувалися між пластинками з ZrO_2-кераміки.

При поданні напруги також відбувалося розтікання краплі по поверхні оксиду, причому значно швидше, ніж в експериментах з міддю і сплавом мідь-галій, що може бути пояснене вищою температурою експериментів, яка сприяє інтенсифікації взаємодії.

Крапля нікелю протягом менш, ніж однієї хвилини розривалася, частина розплаву залишалася на нижній пластині, частина на верхній. На рис. 5.98 представлені фотографії краплі нікелю між пластинами з ZrO_2-кераміки до пропускання струму і в момент, що передує розриву краплі. Хоча розплав змочував обидві пластини, однак розрив відбувався поблизу тієї, до якої був підключений негативний струмопідвід.

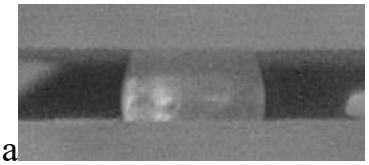
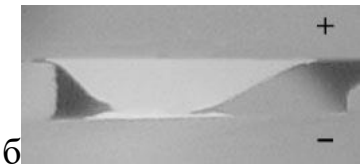
а  б 

Рис. 5.98. Крапля нікелю, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки при пропусканні струму, 1470 °С, «плюс» вгорі: а – до пропускання струму; б – пропускання струму силою 1 А протягом 56 с

Крапля розплаву нікель-хром також дуже швидко розтікалася при пропусканні струму, повне розтікання теж досягалося протягом 1 хв, проте розриву краплі не відбувалося. Фотографія цієї краплі після витримки під струмом 1 А протягом 2 хв представлена на рис. 5.99.

Рис. 5.99. Крапля розплаву Ni-20Cr, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки при пропусканні струму, температура 1450 °С, сила струму 1 А час витримки 3 хв

Спостережуваним явищам може бути запропоновано наступне пояснення. Діоксид цирконію є високотемпературним провідником з іонним типом провідності, проходження електричного струму крізь нагрітий діоксид цирконію являє собою рух аніонів від негативного контакту до позитивного. При підключенні позитивного електрода до пластини з діоксиду цирконію аніони під дією різниці потенціалів рухаються в напрямку контакту з струмопідводом, тобто, для використовуваних в цих експериментах зразків, від поверхні контакту між ZrO_2-керамікою і металевим розплавом. Таким чином, діоксид цирконію поблизу міжфазної межі збіднюється киснем, утворюється «надлишок» цирконію. Цей «надлишковий» цирконій розчиняється в металевому розплаві, змінюючи його поверхневі властивості і забезпечуючи

змочування. Очевидно, концентрація розчиненого цирконію достатня, щоб розплав змочував як пластину, до якої підключено позитивний струмоподвід («позитивну»), так і пластину, до якої підключений негативний струмоподвід («негативну») для експериментів, коли крапля розташовувалася між двома керамічними пластинами. Аналогічні явища спостерігалися в експериментах по схемі «сендвіч». Ймовірно, на пластині, до якої був підключений негативний струмоподвід, відбувався рух аніонів кисню до міжфазної межі, де кисень взаємодіяв з цирконієм, це є причиною відмінностей між розтіканням розплаву по «позитивній» і «негативній» пластинам, які спостерігаються в експериментах з нікелем (рис. 5.98) і сплавом мідь-галій (рис 5.95).

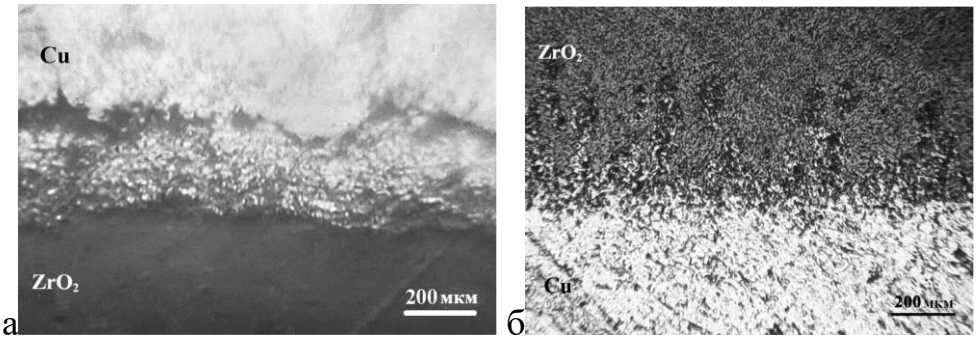
У тих експериментах, в яких крапля міді розташовувалася між ZrO_2 і молібденом, а негативний струмоподвід був підключений до кераміки, при пропусканні струму також відбувається рух кисню до міжфазної межі з його подальшим розчиненням в розплаві. Кисень є адгезионійно-активним елементом [1], тому спостерігається деяке поліпшення змочування, однак розчинність кисню в розплаві міді в умовах високого вакууму відносно невелика, тому ефект нижче, ніж при розчиненні цирконію, а підвищення сили струму призводить до утворення бульбашок в об’ємі краплі.

Можливою причиною відмінності між розплавами нікелю і Ni-20Cr при пропусканні струму є підвищення розчинності кисню при додаванні хрому до нікелю [530], в результаті кисень з «негативної» пластини менше концентрується на поверхні розділу, окиснюючи цирконій, а більше розчиняється в краплі і далі проходить крізь розплав в «позитивну» пластину.

5.7.2. Вплив пропускання струму крізь міжфазні поверхні між ZrO_2-керамікою і металом на структуру контактних областей

Щоб підтвердити припущення про взаємозв’язок змочування і електричних явищ, після експериментів по пропускання струму з деяких охололих зразків були виготовлені шліфи і досліджені методами оптичної

мікроскопії, а також СЕМ. На рис. 5.100 представлені мікрофотографії, отримані на шліфі зразка, на якому досліджувався пропускання струму крізь мідну краплю, розташовану між пластинами з ZrO_2-кераміки.

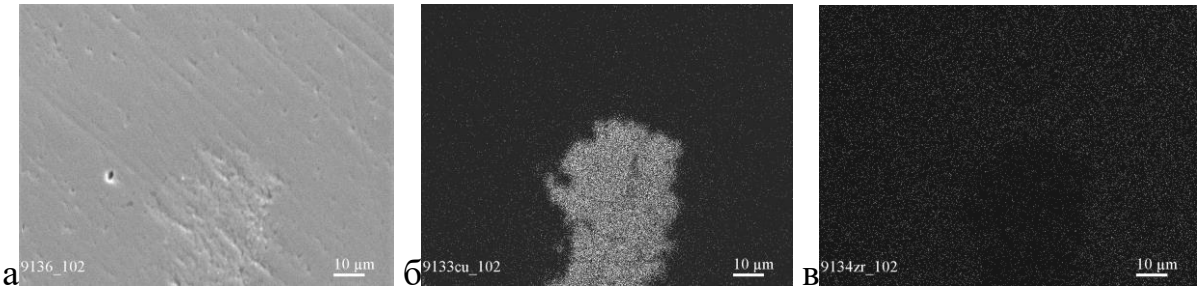


а б

Рис. 5.100. Мікроструктура перехідних областей після пропускання струму крізь міжфазні поверхні зразка ZrO_2-кераміка/розплав міді/ZrO_2-кераміка, 1 А, витримка 22 хв: а – для пластини, до якої був підключений негативний струмопідвід; б – для пластини, до якої був підключений позитивний струмопідвід

В міжфазній області з боку пластини, до якої був підключений негативний струмопідвід («негативної»), сформувався товстий, розвинений перехідний шар (рис. 5.100 а), ймовірно тому, що цирконій, розчинений з пластини, до якої був підключений позитивний струмопідвід («позитивної») адсорбувався на «негативній» пластині і окиснявся киснем з неї, велика кількість цієї нової фази пояснюється тим, що аніони рухаються від негативного електрода до позитивного, тобто, в цьому випадку, вглиб розплаву. В міжфазній області між «позитивною» пластиною і металом (рис. 5.100 б) помітно дуже істотне руйнування ZrO_2-підкладки, очевидно внаслідок розчинення в розплаві, проникнення (інфільтрацію) розплаву вглиб кераміки по утвореним порам. Причина інфільтрації може бути як капілярної природи, оскільки розчинений в розплаві цирконій є активною добавкою, яка поліпшує змочування, так і електричної, тобто забезпеченої різницею потенціалів рідкої і твердої фаз.

На рис. 5.101 представлені результати дослідження «піку» інфільтрованого в ZrO_2-кераміку металу за допомогою СЕМ: мікрофотографія (рис. 5.101 а) і розподіл елементів (рис. 5.101 б, в).



а б в

Рис. 5.101. Результати дослідження методом скануючої електронної мікроскопії «піку» інфільтрованого в глибину «позитивної» пластини з ZrO_2-кераміки металу після експерименту по пропусканню струму крізь міжфазні поверхні зразка ZrO_2-кераміка/розплав міді/ZrO_2-кераміка: а – мікрофотографія; б – розподіл міді; в – розподіл цирконію

З представлених зображень можна зробити висновок, що в області «піку» присутні дві фази, одна, багата цирконієм, є матрицею, очевидно ZrO_2-керамікою, друга, багата міддю, є інфільтрованим в кераміку металом, при цьому в багатій міддю фазі також присутній цирконій, хоча його вміст менше, ніж в матриці. Таким чином, підтверджується, що цирконій з ZrO_2 розчиняється в розплаві міді.

На рис. 5.102 представлені мікрофотографії міжфазних областей оксид-метал, отримані зі шліфів, виготовлених після дослідження пропускання струму крізь міжфазні межі зразків ZrO_2-кераміка/розплав міді/молібден і охолодження, до керамічної пластини був підключений позитивний струмопідвід. При цьому варіювалися сила струму і час витримки.

Помітно, що, чим вище сила струму і чим більше час витримки, тим сильніше розчинення кераміки в розплаві: при силі струму 1 А і витримці 1 хв (рис. 5.102 а) руйнування кераміки дуже незначне, однак помітно, що її поверхневий шар дещо розрихлюється, також можна зазначити початок

інфільтрації розплаву; при силі струму 3 А після витримки протягом 5 хв (рис. 5.102 б) вже помітно розчинення поверхневих шарів ZrO_2; при силі струму 3 А і витримці 16 хв спостерігається значне розчинення кераміки в металі з інфільтрацією розплаву в утворені пори, при цьому можна зазначити нерівномірність перехідного шару, ймовірно пов'язану з неоднорідною провідністю кераміки при температурі експерименту.

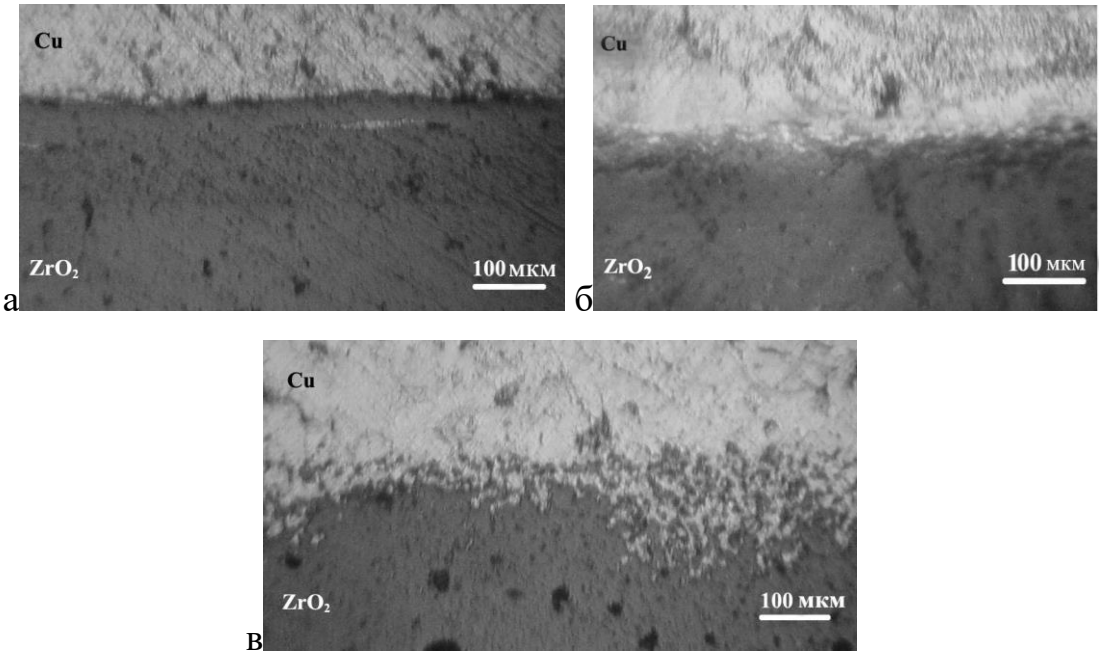


Рис. 5.102. Мікроструктура перехідних областей оксид/метал після пропускання струму крізь міжфазні межі зразків ZrO_2-кераміка/розплав міді/молібден, до керамічної пластини підключений позитивний струмопідвід: а – 1 А, 5 хв; б – 3 А, 5 хв; в – 3 А, 16 хв

На рис. 5.103 представлена мікрофотографія перехідноюї області оксид/метал зразка, на якому вивчалося пропускання струму крізь міжфазну поверхню ZrO_2/Ni, для «позитивної» пластини. Помітне деяке руйнування поверхні кераміки та навіть формування перехідного шару, проте кераміка значно менш зруйновано, ніж у зразків з міддю. Ймовірною причиною цієї особливості є дуже короткий час витримки до відриву краплі від підкладки.

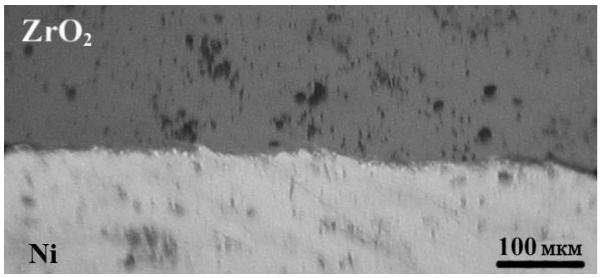
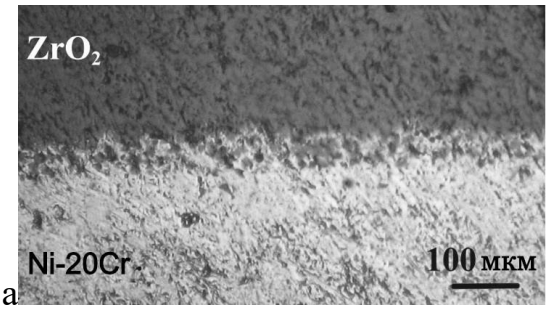
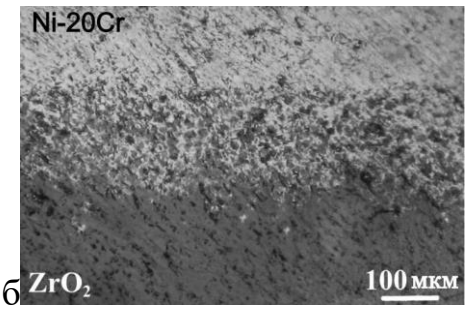


Рис. 5.103. Мікроструктура перехідної області оксид/метал після пропускання струму крізь міжфазну поверхню зразку ZrO_2-кераміка/розплав нікелю/ZrO_2-кераміка для пластини, до якої був підключений позитивний струмопідвід, 1 А, витримка 1 хв

На рис. 5.104 представлені мікрофотографії перехідних областей після дослідження пропускання струму крізь міжфазні поверхні зразка ZrO_2-кераміка/розплав Ni-20Cr/ZrO_2-кераміка.



а



б

Рис. 5.104. Мікроструктура перехідних областей оксид/метал після пропускання струму крізь міжфазні поверхні зразку ZrO_2-кераміка/розплав Ni-20Cr/ZrO_2-кераміка, 1 А, витримка 3 хв: а – для пластини, до якої був підключений негативний струмопідвід; б – для пластини, до якої був підключений позитивний струмопідвід

Помітно відмінність перехідних областей між пластинами з ZrO_2-кераміки, до яких були підключені негативний (рис. 5.104 а) і позитивний (рис. 5.104 б) струмопідводи: у «негативної» пластини перехідний шар значно тонше, ніж у «позитивної», для якої характерно істотне руйнування поверхні кераміки з інфільтрацією розплаву по утвореним порам. Ймовірна причина подібних

відмінностей, очевидно та сама, що і у випадку пропускання струму крізь розташовану між пластинами з ZrO_2 мідну краплю: під дією електричного струму на «позитивній» пластині відбувається розчинення кераміки (точніше, «надлишкового» цирконію) в розплаві, в той час, як на «негативній» пластині цей розчинений цирконій адсорбується, окиснюючись киснем з підкладки. В такому випадку нерівна поверхня «позитивної» пластини пояснюється нерівномірним розчиненням, а «негативної» окисненням адсорбованого цирконію до ZrO_2, що добудовує структуру підкладки.

Таким чином, мікроструктурні дослідження підтверджують припущення про розчинення «надлишкового» цирконію з ZrO_2 в металевому розплаві, що контактує з ним при підключенні кераміки до позитивного струмопідводу, чим забезпечується високе змочування.

5.7.3. Вплив пропускання струму крізь міжфазну поверхню на змочування TiO_2-кераміки розплавом міді

В експериментах з пропусканням струму крізь мідну краплю, розташовану між пластинами з TiO_2-кераміки спостерігається розтікання розплаву по обох пластинах (рис. 5.105).

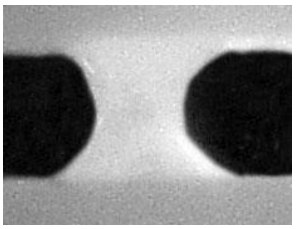


Рис. 5.105. Крапля міді між пластинами з TiO_2-кераміки в експерименті з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні, 1 А, 1100 °С, витримка 13 хв

В експериментах, в яких мідна крапля розташовувалася між TiO_2-керамікою і молібденом, змочування оксиду металом залежить від напрямку пропускання струму (рис. 5.106): якщо позитивний струмопідвід підключений до кераміки, спостерігається практично повне розтікання розплаву, посилення

струму призводить до прискорення розтікання; якщо позитивний струмопідвід підключений до молібденової пластини, змочування теж поліпшується, проте не так значно, досягається крайової кут не менше 80°, посилення струму призводить до утворення газових бульбашок в об'ємі краплі і зниження вакууму.

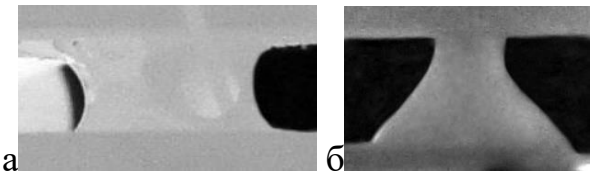


Рис. 5.106. Крапля міді між пластинами з TiO_2-кераміки і молібдену в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні, 1 А, 1100 °С, витримка 15 хв: а – позитивний електрод підключений до TiO_2; б – позитивний електрод підключений до молібдену

Таким чином, результати експериментів по змочуванню при пропусканні струму крізь міжфазну поверхню схожі для діоксиду цирконію і діоксиду титану, очевидно, причини спостережуваних явищ також аналогічні: у випадку підключення позитивного електрода до TiO_2 відбувається розчинення титану в рідкій міді, що призводить до повного розтікання розплаву по поверхні оксиду, а у випадку підключення позитивного електрода до молібдену відбувається розчинення в рідкій міді кисню з TiO_2, що теж призводить до поліпшення змочування, але не так значно, як розчинення титану.

Можна зазначити відмінність між експериментами з пропусканням струму, в яких спостерігаються аналогічні для ZrO_2 і TiO_2 результати, і експериментами за схемою «сендвіч», в яких для ZrO_2 досягається змочування, а для TiO_2 не досягається, контакт з активним металом не впливає на змочування TiO_2 інертним. Ймовірно, під впливом струму відбувається повне відновлення TiO_2 на міжфазній границі, в той час як контакт з розплавом, який містить титан, відновлює діоксид титану недостатньо.

5.7.4. Вплив пропускання струму крізь міжфазну поверхню на змочування HfO_2-кераміки металевими розплавами

Досліджувався вплив пропускання струму крізь міжфазну поверхню на змочування кераміки з діоксиду гафнію різними металевими розплавами — міддю, нікелем, Ni-20Cr. У випадку розплаву міді між пластинками з HfO_2 і молібдену з підключенням позитивного струмопідвода до кераміки спостерігається формування твердої фази в об'ємі краплі (рис. 5.107), ймовірно внаслідок взаємодії міді з HfO_2 і розчинення гафнію в розплаві відбувається формування тугоплавкої фази, як і в експериментах по схемі «сендвіч» із збіркою мідь/HfO_2/мідь/титан (рис. 5.42). Цей процес відбувається дуже швидко, розплав навіть не встигає розтектися по поверхні молібдену.

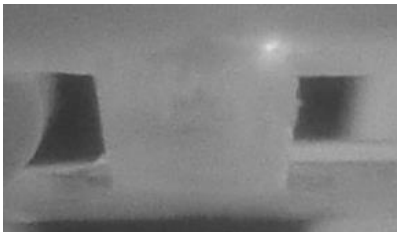


Рис. 5.107. Крапля міді між пластинами з HfO_2-кераміки і молібдену в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазну межу, 1 А, 1100 °С, витримка 14 хв, кераміка вгорі, позитивний струмопідвід підключений до кераміки

При пропусканні струму силою 1 А крізь міжфазні межі в експерименті з краплею нікелю, розташованою між пластинками з HfO_2-кераміки (рис. 5.108) розплав інтенсивно розтікається по пластині, до якої підключений позитивний струмопідвід і відривається від пластини, до якої підключений негативний струмопідвід, протягом однієї хвилини через формування товстого реакційного шару на міжфазній межі. Також можна зазначити, що спостережувані ефекти для ZrO_2 і HfO_2 аналогічні.

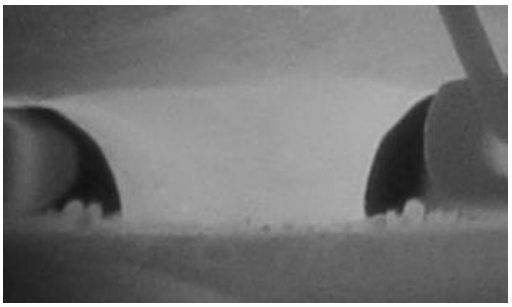


Рис. 5.108. Крапля нікелю між пластинами з HfO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазну межу, 1 А, 1470 °С, витримка 1 хв, позитивний струмопідвід підключений до верхньої пластини

В експерименті з пропусканням струму крізь міжфазні межі для краплі розплаву Ni-20Cr, розташованої між пластинками з HfO_2-кераміки, відбувається розтікання розплаву по обох пластинах, проте після витримки 5 хв на контакті кераміка/розплав пластини, до якої підключений негативний струмопідвід, спостерігається формування розвиненого реакційного шару (рис. 5.109), внаслідок чого після охолодження застигла крапля самовільно відокремилася від цієї пластини.

В цілому зазначені ефекти також є аналогічними для ZrO_2 і HfO_2, хоча у випадку діоксиду цирконію міцність зчеплення застиглої краплі з обома пластинами, як «позитивною», так і «негативною» була досить висока, самовільного руйнування не спостерігалося.

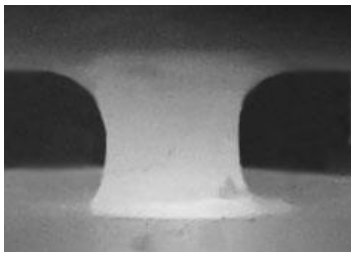


Рис. 5.109. Крапля розплаву Ni-20Cr між пластинками з HfO_2-кераміки в експериментах по пропусканню струму крізь міжфазну межу, 1 А, 1450 °С, витримка 7 хв, позитивний струмопідвід підключений до верхньої пластини

Таким чином, пропускання струму крізь міжфазні поверхні між твердими оксидами елементів четвертої побічної підгрупи і металевими розплавами може дуже суттєво покращувати змочування внаслідок розчинення компонентів оксиду в металі.

5.7.5. Застосування пропускання струму крізь міжфазні поверхні для паяння ZrO_2-кераміки в вакуумі

Оскільки при пропусканні струму крізь міжфазну поверхню досягається змочування ZrO_2 металевими розплавами аж до повного розтікання, цей ефект був випробуваний для паяння ZrO_2-кераміки.

Як з'єднувані матеріали досліджувалися кераміка з діоксиду цирконію, частково стабілізованого 3,5 мол. % Y_2O_3 у вигляді брусків розмірами 5×5×3 мм, технічний молібден у вигляді блоків 10×8×3 мм і диски з жаростійкої сталі 10 мм діаметром і 5 мм товщиною. Для паяння прокатана фольга досліджуваного припою розташовувалася між керамічною і металевою деталями, збірка і приєднані струмопідводи фіксувалася за допомогою затискача з молібденового дроту через ізолятори з Al_2O_3-кераміки. Збірка поміщалася в вакуумну піч, струмопідводи підключалися до проводів, що виходили за межі вакуумної камери. Після встановлення вакууму зразок нагрівався, на струмоідводи подавалася напруга так, щоб контакт, підключений до кераміки, був позитивним. Напруга на зразок подавалося раніше плавлення припою, оскільки використовувані припої є інертніими металами, що не змочують поверхню ZrO_2, а в експериментах по змочування при пропусканні струму потрібен був певний час, щоб досягнути достатньо низького крайового кута, таким чином, бажано, щоб процеси, які забезпечують адгезію кераміки до розплаву, починали відбуватися з моменту плавлення припою.

Спочатку як припій була випробувана мідь. Проводилося паяння ZrO_2-кераміки до молібдену, застосовувалася сила струму 2, 3 і 5 А. Спаїв задовільної якості отримати не вдалося, оскільки припій не заповнював

проміжок, хоча і виявляв деяку адгезію до кераміки. Причиною непропаю є повільне розтікання припою по поверхні кераміки, оскільки, як спостерігалося в експериментах по змочуванню, навіть при високій силі струму потрібен досить тривалий час, щоб цирконій з кераміки розчинився в міді і забезпечив розтікання. Як наслідок, мідь видавлюється з паяльного проміжку негайно після плавлення, раніше, ніж розчинить досить цирконію, щоб змочити кераміку. Також необхідно зазначити, що в процесі паяння спостерігався точковий перегрів кераміки: в невеликих областях біля контакту з припоєм або струмопідводів світіння кераміки значно посилювалося. Ймовірними причинами локального перегріву можуть бути неоднорідна провідність в об'ємі кераміки або в зонах її контакту з припоєм чи струмопідводом. У деяких випадках локальний перегрів призводив до утворення тріщин в керамічній частині з'єднання.

Далі в якості припоїв для паяння ZrO_2-кераміки до молібдену за допомогою електричного струму були випробувані нікель і сплав Ni-20Cr оскільки в експериментах по змочуванню з пропусканням струму вони розтікалися по поверхні ZrO_2 значно швидше, ніж мідь. Дійсно, отримані результати були набагато кращі: зазор між керамікою і припоєм заповнювався без непропаю протягом однієї хвилини після плавлення припою. Локального перегріву і розтріскування кераміки не спостерігалося. Відбувалося деяке розчинення молібдену в припої, що також могло сприяти рівномірному заповненню зазору завдяки швидкому розтіканню припою по молібденовій частини з'єднання. Була виготовлена партія з'єднань ZrO_2-кераміки до молібдену з використанням нікелю і сплаву Ni-20Cr як припоїв і пропусканням крізь міжфазні поверхні струму силою 1 А, після чого виміряна міцність отриманих з'єднань на зсув. Вона склала 125-163 МПа для паяння з використанням нікелю, графік Вейбулла, побудований за цими значеннями міцності представлений на рис. 5.110, і 133-176 МПа для паяння з використанням сплаву нікель-хром, відповідний графік Вейбулла представлений на рис. 5.111.

Руйнування відбувалося або повністю в об’ємі кераміки, або частково по кераміці, частково по поверхні розділу кераміки й припою.

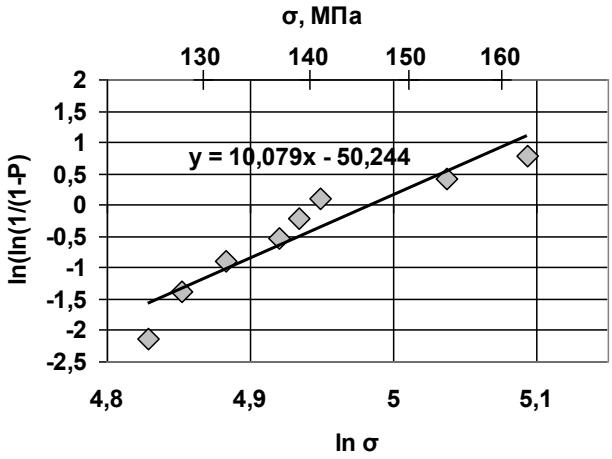


Рис. 5.110. Графік Вейбулла для міцності на зсув з’єднань ZrO_2-кераміки і молібдену, паяних з використанням нікелю в якості припою при пропсканні струму крізь міжфазні поверхні

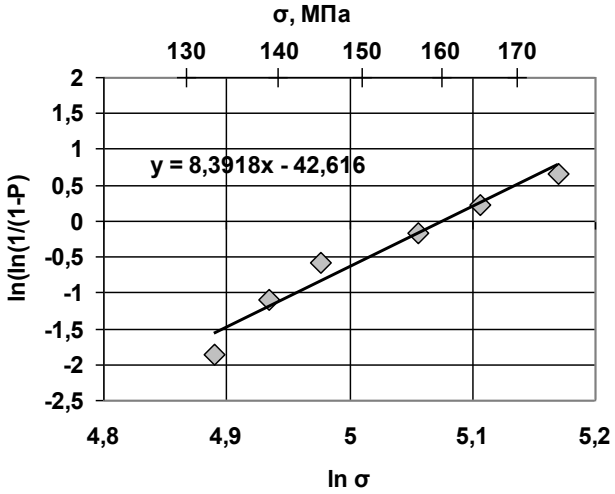


Рис. 5.111. Графік Вейбулла для міцності на зсув з’єднань ZrO_2-кераміки і молібдену, паяних з використанням сплаву Ni-20Cr в якості припою при пропусканні струму крізь міжфазні поверхні

Використання нікелю і сплаву нікель-хром в якості припою вимагає високих температур (більше 1400 °C), що не завжди зручно, зокрема, ці температури близькі до таких, що застосовуються при спіканні ZrO_2-кераміки, отже, паяння за описаною методикою може погіршити властивості матеріалу.

Оскільки якість з’єднань, отриманих пропусканням струму крізь міжфазну межу, очевидно, поліпшується з підвищенням температури плавлення припою, а також може бути пов’язане з взаємодією молібдену і нікелю, що міститься в припої, було вирішено випробувати в якості припою сплав з температурою плавлення дещо нижчою, ніж у досліджуваного сплаву нікель-хром.

Отже була виготовлена серія зразків паяних з’єднань ZrO_2-кераміки і молібдену, де в якості припою використовувався приготований переплавленням в вакуумі сплав Cu-45Ni. Цей склад має температуру ліквідусу 1295 °C (рис. 5.112 [531]), яка близька до середньої між температурами плавлення міді (1083 °C) і температурою ліквідусу сплаву Ni-20Cr (1410 °C). Крізь міжфазні межі пропускали струм силою 3 А протягом 1 хв.

У серії з 9 виготовлених за такою методикою зразків паяних з’єднань в трьох випадках спостерігався непропай внаслідок видавлювання розплавленого припою з зазору між деталями, причому у двох зразків, для яких непропай мав місце, також стався локальний перегрів кераміки, який призвів до її розтріскування. У інших з’єднань паяльний зазор був заповнений, розтріскування кераміки не відбулося.

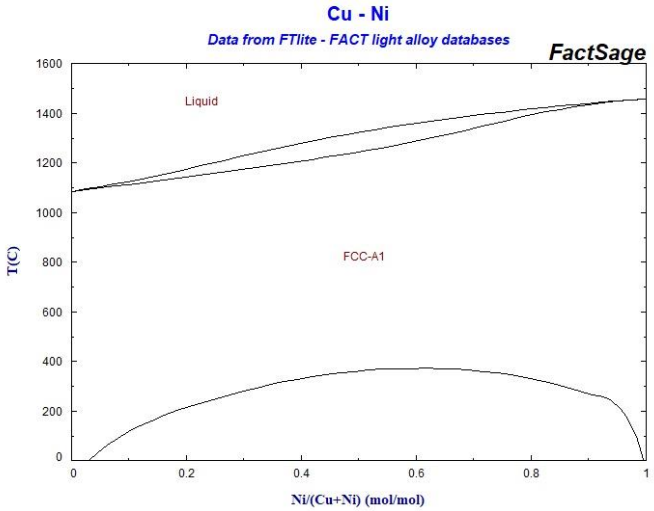


Рис. 5.112. Діаграма стану мідь-нікель [531]

Міцність цих з’єднань на зсув склала 110-181 МПа, руйнування відбувалося або цілком по кераміці, або частково по кераміці, частково по

поверхні розділу кераміки й припою, графік Вейбулла для отриманих значень міцності представлений на рис. 5.113.

Таким чином, можна стверджувати, що при паянні пропусканням струму з використанням в якості припою сплаву Cu-45Ni отримані проміжні результати, краще, ніж при використанні міді в якості припою, оскільки все ж вдалося отримати паяні з'єднання без непропаю, проте гірше, ніж при використанні нікелю або сплаву нікель-хром, оскільки в деяких випадках мали місце непропай і розтріскування кераміки через локальний перегрів.

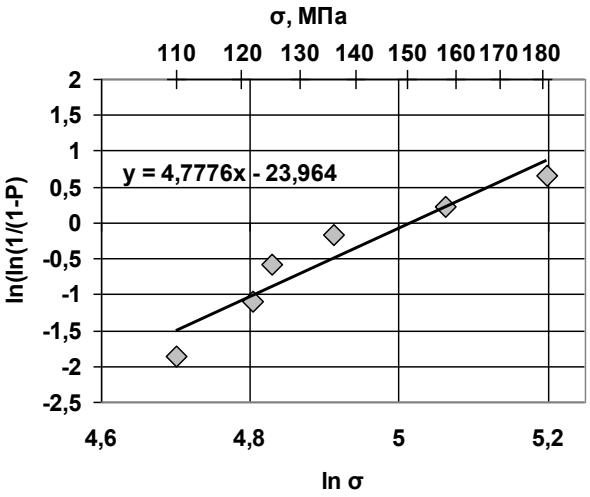


Рис. 5.113. Графік Вейбулла для міцності на зсув з'єднань ZrO_2-кераміки і молібдену, паяних з використанням сплаву Cu-45Ni в якості припою при пропусканні струму крізь міжфазні поверхні

Також виготовлені зразки паяних з'єднань ZrO_2-кераміки і жаростійкої сталі з використанням в якості припою сплаву Ni-20Cr і пропусканням струму силою 1 А протягом 1 хв. Непропаю або локального перегріву кераміки не спостерігалося, хоча відбувалося значне розчинення сталі в припої (рис. 5.114). Міцність отриманих з'єднань на зсув склала 102-139 МПа, руйнування відбувалося частково по кераміці, частково по поверхні розділу кераміки й припою, графік Вейбулла для цих значень міцності представлений на рис. 5.115.

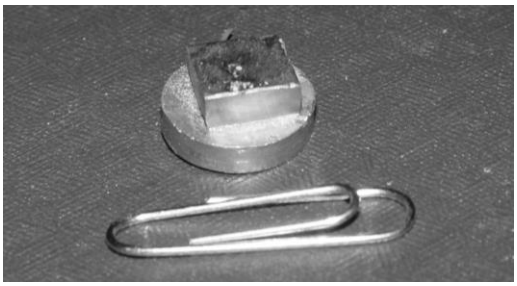


Рис. 5.114. Зразок з’єднання ZrO_2-кераміки і жаростійкої сталі, паяного пропусканням струму крізь міжфазні поверхні з використанням в якості припою розплаву Ni-20Cr

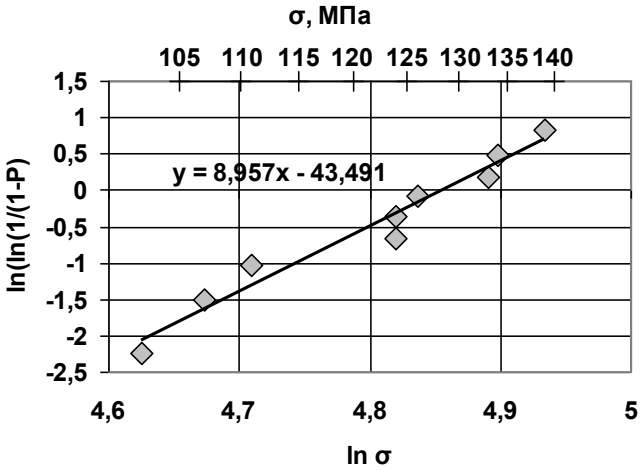


Рис. 5.115. Графік Вейбулла для міцності на зсув з’єднань ZrO_2-кераміки і жаростійкої сталі, паяних з використанням сплаву Ni-20Cr в якості припою при пропусканні струму крізь міжфазні межі

Таким чином, пропускання струму крізь міжфазну поверхню між діоксидом цирконію і розплавленим металом може бути використано для отримання нероз’ємних з’єднань ZrO_2-кераміки. Якість з’єднань залежить від температури плавлення припою, оскільки для досягнення змочування потрібен час, який скорочується з підвищенням температури внаслідок інтенсифікації хімічних процесів, що забезпечують адгезію металу до оксиду.

РОЗДІЛ 6

ВЗАЄМОДІЯ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ СРІБЛО-МІДЬ-КИСЕНЬ З ДІОКСИДОМ ТИТАНУ, ДІОКСИДОМ ЦИРКОНІЮ ТА ДІОКСИДОМ ГАФНІЮ В ПОВІТРЯНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Кисень є активною добавкою, яка поліпшує змочування оксидних матеріалів металами [1], зокрема, розплави системи срібло-мідь-кисень успішно застосовуються для паяння оксидної кераміки, в тому числі на основі ZrO_2, в окиснювальній (повітряній) атмосфері. Тому дослідження особливостей взаємодії TiO_2, ZrO_2 і HfO_2 з розплавами Ag-Cu-O на повітрі представляють як науковий, так і практичний інтерес.

6.1. Змочування матеріалів на основі TiO_2, ZrO_2 і HfO_2 розплавами системи срібло-мідь-кисень у повітрі

Досліджувалося змочування розплавами системи Ag-Cu-O у повітрі рутилової TiO_2-кераміки і монокристалів з плавленого TiO_2, монокристалів і кераміки на основі ZrO_2, стабілізованого 3,5 мол. % Y_2O_3, кераміки на основі HfO_2, стабілізованого 3 мол. % Y_2O_3, а також інших матеріалів: Al_2O_3, $BaTiO_3$, $AlPO_4$, CaF_2. Використовувалися високочисті (0,999) срібло і мідь в компактній і порошковій формах. Сплави срібла з міддю отримували переплавленням в вакуумі, були приготовані склади з концентраціями міді 5 і 39 ат. %. Експерименти по змочуванню проводилися у повітрі в печі опору при температурі 1000 °С методом лежачої краплі. Слід зазначити, що в процесі експерименту склад розплаву змінювався, оскільки в ньому розчинявся кисень з повітря. Результати експериментів представлені в таблиці 6.1, а також на рис. 6.1 і рис. 6.2. Як видно з отриманих даних, з підвищенням концентрації міді змочування досліджуваних матеріалів розплавом срібло-мідь-кисень поліпшується.

Таблиця 6.1

Змочування різних матеріалів розплавом срібло-мідь-кисень на повітрі

Матеріал	Крайової кут змочування, градусів, для різних складів досліджуваного сплаву мідь-срібло до експериментів на повітрі		
	Ag	Ag-5Cu	Ag-39Cu
TiO_2	91	23	10
ZrO_2	96	54	46
HfO_2	96	44	28
Al_2O_3	120	80	40
$BaTiO_3$	96	56	43
$AlPO_4$	90	15	3
CaF_2		81	80

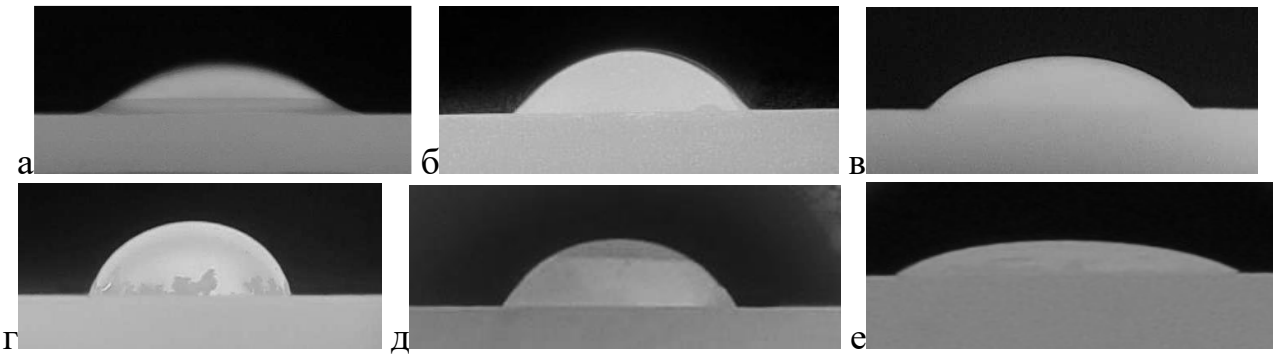


Рис. 6.1. Змочування різних матеріалів розплавом мідь-срібло-кисень на повітрі для додослідного складу експериментального сплаву Ag-5Cu, 1000 °С, витримка 60 хв: а – TiO_2; б – ZrO_2; в – HfO_2; г – Al_2O_3; д – $BaTiO_3$; е – $AlPO_4$

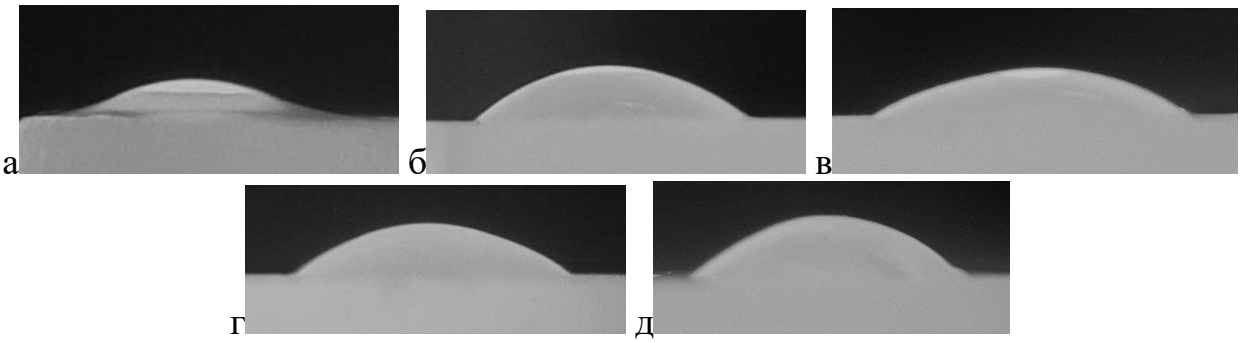


Рис. 6.2. Змочування різних матеріалів розплавом мідь-срібло-кисень на повітрі для додослідного складу експериментального сплаву Ag-39Cu, 1000 °С, витримка 60 хв: а – TiO_2; б – ZrO_2; в – HfO_2; г – Al_2O_3; д – $BaTiO_3$

Помітно, що крайові кути змочування істотно відрізняються для всіх матеріалів, при концентрації міді в сплаві до експерименту на повітрі 5 ат. % найбільше їх значення демонструють Al_2O_3 і CaF_2, в той же час при концентрації 39 ат. % ZrO_2 змочується дещо гірше, ніж Al_2O_3, тобто різні не лише власне значення експериментальних даних, але загальний характер концентраційних залежностей. Це може свідчити про різні процеси, що відбуваються в досліджуваних системах.

В ряду TiO_2, ZrO_2, HfO_2 результати експериментів по змочуванню також різні, HfO_2 змочується дещо краще, ніж ZrO_2. Щодо TiO_2, то форма крапель досліджуваних розплавів на його поверхні помітно відрізняється від сферичної або еліптичної, геометрія краплі біля підошви відповідає формі «галтелі» (рис. 6.1 а, рис. 6.2 а). Це свідчить про те, що при взаємодії TiO_2 і розплаву срібло-мідь-кисень утворюються дві рідини, одна з яких змочує підкладку значно краще. Більш того, межа між цими двома рідинами також помітна на фотографіях крапель у вигляді прямої лінії, паралельної поверхні підкладки, нижня частина крапель дещо темніша верхньої. Таким чином, можна зробити висновок про розшарування присутньої на поверхні TiO_2 краплі. Деяке відхилення форми краплі від сферичної можна зазначити також для ZrO_2 і HfO_2, що теж може свідчити про неоднорідність складу краплі, проте помітного формування двох незмішуваних рідин не спостерігалося.

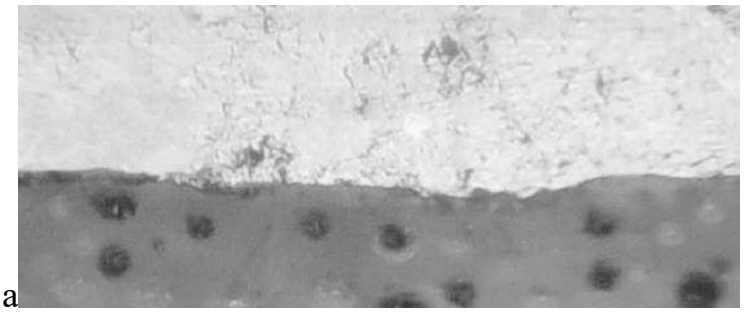
Після охолодження крапель з експериментальних зразків були виготовлені шліфи і проведені мікроструктурні дослідження методами оптичної та електронної мікроскопії.

Також для рентгенографічних досліджень були приготовані суміші порошків досліджуваних оксидних матеріалів, срібла і міді. Співвідношення порошків срібла і міді відповідало 38 ат. % Cu. Суміші були відпресовані в формі компактних дисків, після чого відпалені у повітрі при 1000 °C протягом 60 хв. Отримані спечені зразки досліджувалися методами рентгенівської дифрактографії, щоб визначити фазовий склад в досліджуваних контактних

системах після взаємодії розплавів мідь-срібло-кисень з відповідними оксидними матеріалами.

На рис. 6.3 представлені оптичні мікрофотографії контактних областей для зразка TiO_2/Ag-Cu-O, додослідний склад краплі Ag-5Cu.

а



б

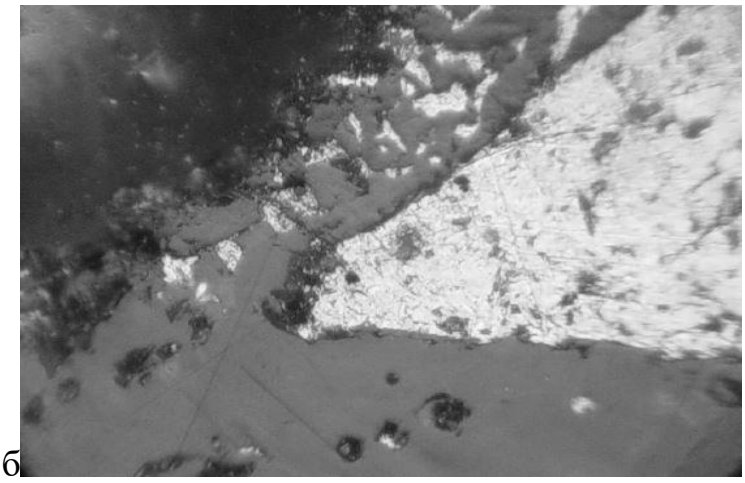


Рис. 6.3. Мікроструктури контактних областей, отримані на шліфі, виготовленому з експериментального зразка після дослідження змочування TiO_2 розплавом Ag-Cu-O у повітрі, додослідний склад краплі Ag-5Cu, температура експерименту 1000 °С, витримка 60 хв, ×250, кераміка знизу: а – область контакту під краплею; б – область контакту на потрійній лінії

Перехідний шар на межі TiO_2 з металом дуже тонкий і не виражений, в той самий час, ця межа не прямолінійна, що може бути ознакою розчинення TiO_2 в розплаві чи іншої хімічної взаємодії. В області потрійної лінії на бічній поверхні власне металевої краплі присутній шар, що складається з темної фази, схожої за кольором з підкладкою, і світлої, ймовірно металевої. Вірогідніше за

все, цей шар утворився в результаті затвердіння другої рідкої фази, яка спостерігалася в експериментах по змочуванню (рис. 6.1 а і рис. 6.2 а).

На рис. 6.4 представлені результати дослідження області контакту TiO_2 із застиглою краплею Ag-Cu-O методами скануючої електронної мікроскопії, додослідний вміст міді в краплі складав 5 ат. %.

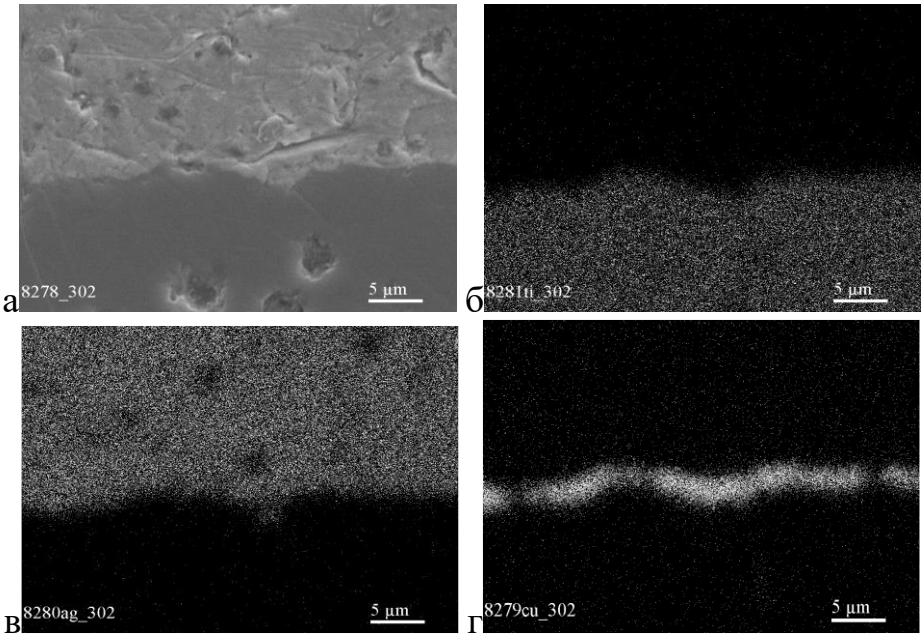


Рис. 6.4. Результати дослідження за допомогою СЕМ зони контакту TiO_2-кераміки зі сплавом Ag-Cu-O після експерименту по змочуванню, додослідний склад краплі Ag-5Cu: а – мікроструктура; б – розподіл титану; в – розподіл срібла; г – розподіл міді

Помітно, що на міжфазній межі присутній дуже тонкий шар з високим вмістом міді, при цьому як в шарах металу, так і в оксидній підкладці значного вмісту міді не спостерігається. Можна припустити, що цей тонкий шар містить оксид міді, який і забезпечує міцне зчеплення металу з підкладкою, оскільки виявляє адгезію як до твердого оксиду, так і, маючи металоподібні властивості, до металу.

На рис. 6.5 представлені результати дослідження області потрійної лінії контакту TiO_2 із застиглою краплею Ag-Cu-O методами скануючої електронної мікроскопії, додослідний вміст міді в краплі також складав 5 ат. %.

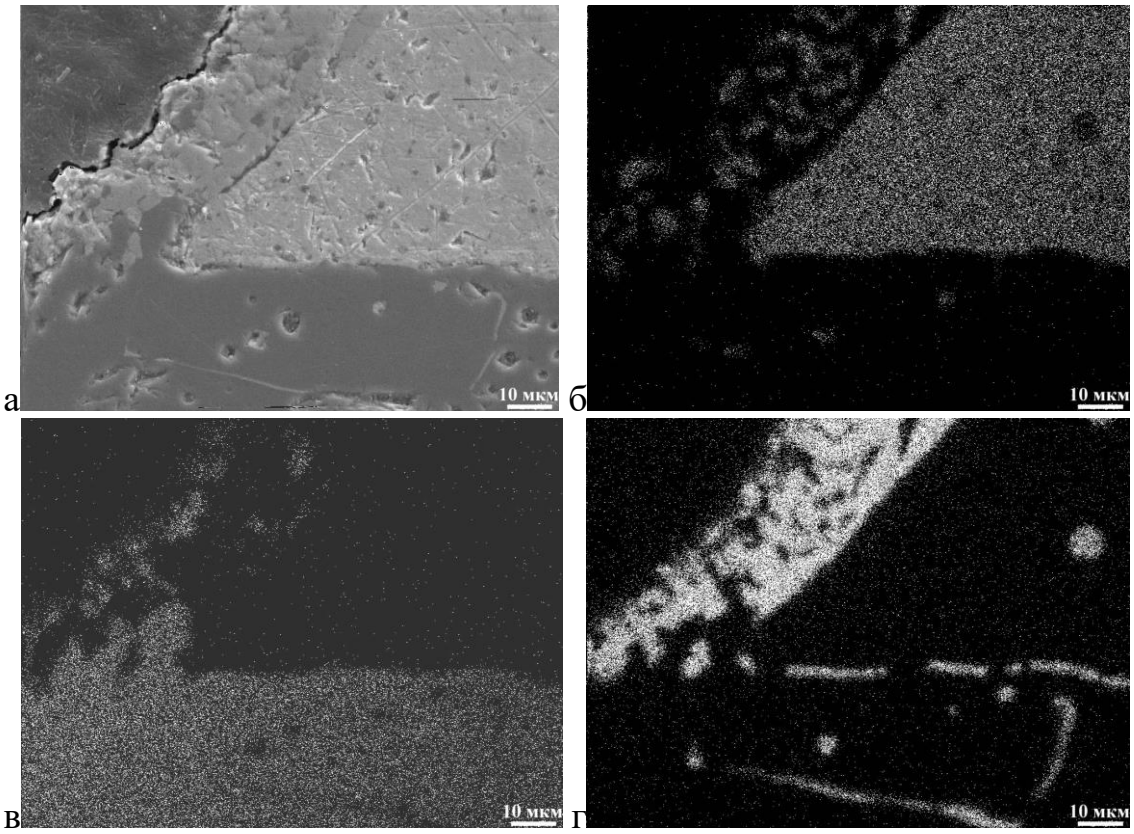


Рис. 6.5. Результати дослідження за допомогою СЕМ зони потрійної лінії застиглої на поверхні TiO_2-кераміки краплі сплаву Ag-Cu-O після експерименту по змочуванню, додослідний склад краплі Ag-5Cu: а – мікрофотографія; б – розподіл срібла; в – розподіл титану; г – розподіл міді

Таким чином, в застиглій другій рідині присутні три фази: багата сріблом (рис. 6.5 б), багата титаном (рис. 6.5 в) і багата міддю (рис. 6.5 г). Фаза, багата міддю, являє собою матрицю, в якій розподілені частки двох інших фаз. Очевидно, що фази, багаті титаном і міддю, є оксидами цих елементів, оскільки експеримент проводився в повітряному середовищі при температурах, коли мідь і титан інтенсивно окиснюються. В такому випадку, друга рідина являла собою оксидний розплав (шлак), ймовірно утворений при взаємодії підкладки з компонентами краплі Ag-Cu-O, точніше з окисненою міддю. Також важливо зазначити, що частинки фази, багатої титаном, розташовані на поверхні підкладки з TiO_2-кераміки або поблизу неї, в той час як при віддаленні від підкладки присутня переважно фаза, багата міддю з включеннями фази,

багатою сріблом, що є ознакою дифузію TiO_2 в розплав, оскільки його концентрація була вищою поблизу підкладки.

На рис. 6.6 представлена дифрактограма, отримана зі спеченої суміші порошків срібла, міді та TiO_2.

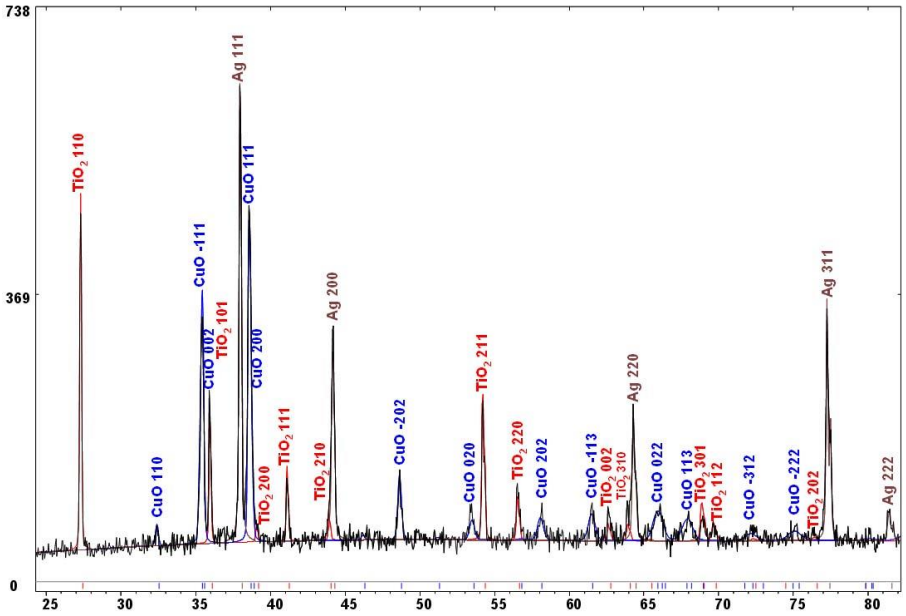


Рис. 6.6. Дифрактограма спеченого зразка із суміші порошків срібла і міді (з розрахунку Ag-39Cu) з порошком TiO_2, температура відпалу 1000 °С, час витримки 15 хв

Згідно з отриманими даними, після відпалу в системі присутні фаза срібла, фаза оксиду міді і фаза діоксиду титану, що збігається з результатами представлених вище досліджень методом СЕМ.

В системі CuO-TiO_2, діаграма стану якої представлена на рис. 6.7, існує евтектика з температурою формування рідкої фази 919 °С і вмістом TiO_2 16,7 мас. % [532]. Таким чином, поява шлаку при контактній взаємодії розплаву срібло-мідь-кисень з діоксидом титану на повітрі пояснюється формуванням евтектчного розплаву CuO-TiO_2. Мікроструктура застиглого шлаку також відповідає евтектичній: згідно з діаграмою стану CuO-TiO_2 оксид міді і оксид титану не утворюють твердих розчинів, відповідно при твердінні в шлаку

виділяються фази CuO і TiO_2, а оскільки вміст оксиду міді значно вище, він формує матрицю навколо частинок TiO_2.

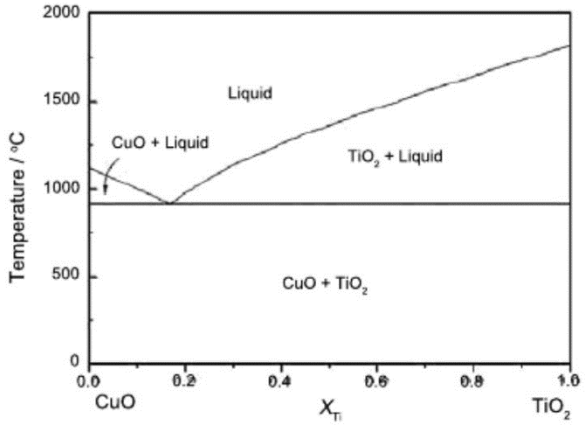


Рис. 6.7. Діаграма стану CuO-TiO_2 [532]

Також, внаслідок того, що концентрація металоподібного оксиду міді в шлаку значна, він проявляє високу адгезію не тільки до TiO_2, але і до металу, забезпечуючи зчеплення краплі з підкладкою. Як уже зазначалося, додавання TiO_2 до припою на основі системи срібло-мідь-кисень сприяє поліпшенню змочування, в тому числі і при паянні ZrO_2-кераміки [207]. Однак занадто інтенсивна взаємодія оксиду міді з TiO_2-керамікою ускладнює застосування метал-кисневої технології для паяння або металізації матеріалів на основі діоксиду титану, у всякому разі використання припоїв, що містять мідь.

На рис. 6.8. представлена мікрофотографія контактної області між застиглою краплею Ag-Cu-O і підкладкою з ZrO_2-кераміки, склад краплі до проведення експерименту Ag-5Cu.

На міжфазній межі сформувався перехідний шар, проте його товщина нерівномірна, крім того, в ньому помітні розриви, тобто шар, очевидно, має острівцеву структуру. Також помітні ознаки руйнування поверхні ZrO_2, можливо, розплав взаємодіяв з підкладкою.

На рис. 6.9 представлені результати досліджень за допомогою СЕМ контактної області того ж зразка, що на рис. 6.8 (підкладка з ZrO_2-кераміки із

застиглою на її поверхні краплею розплаву срібло-мідь-кисень, склад краплі до досліду Ag-5Cu).

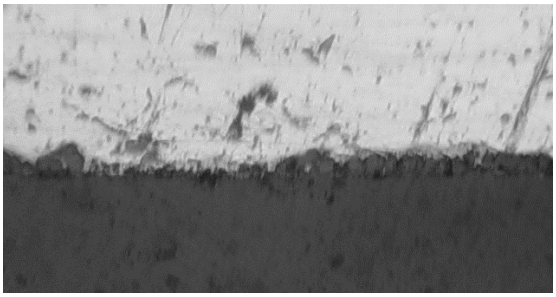


Рис. 6.8. Мікроструктура контактної області між ZrO_2-керамікою та застиглою на її поверхні краплею Ag-Cu-O, склад краплі до досліду Ag-5Cu, температура експерименту 1000 °С, витримка 60 хв, ×250, кераміка внизу

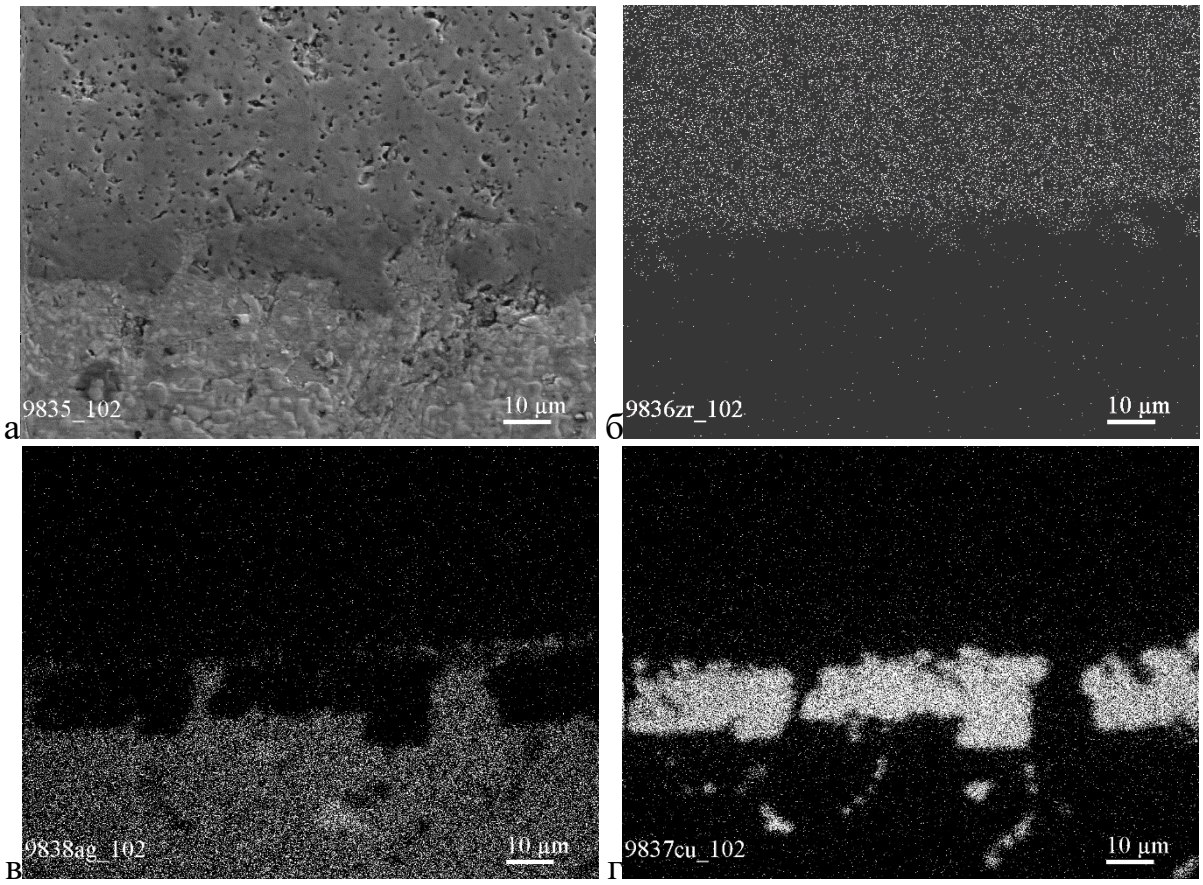


Рис. 6.9. Результати дослідження за допомогою СЕМ контактної області застиглої на поверхні ZrO_2-кераміки краплі сплаву Ag-Cu-O після експерименту по змочуванню, склад краплі до досліду Ag-5Cu: а – мікроструктура; б – розподіл цирконію; в – розподіл срібла; г – розподіл міді

На поверхні ZrO_2 (фаза, багата цирконієм, рис. 6.9 б) присутня фаза, багата міддю (рис. 6.9 в), очевидно це адсорбований оксид міді. Так само, як на рис. 6.8, видно, що ця фаза являє собою не суцільний шар, а має виразні розриви, тобто має скоріше острівцеву структуру, помітна нерівномірність поверхні ZrO_2, частинки оксиду міді дещо заглиблюються в підкладку, що свідчить про взаємодію оксиду міді з діоксидом цирконію

Для дослідження фазового складу системи після взаємодії розплаву срібло-мідь-кисень з діоксидом цирконію, також була приготована суміш порошків срібла, міді і діоксиду цирконію зі співвідношенням міді до срібла з розрахунку 39 ат. %. Суміш відпресували і випалили на повітрі при 1000 °С протягом 15 хв, спечений зразок досліджували методом рентгенівської дифрактографії. Отримана дифрактограма представлена на рис. 6.10.

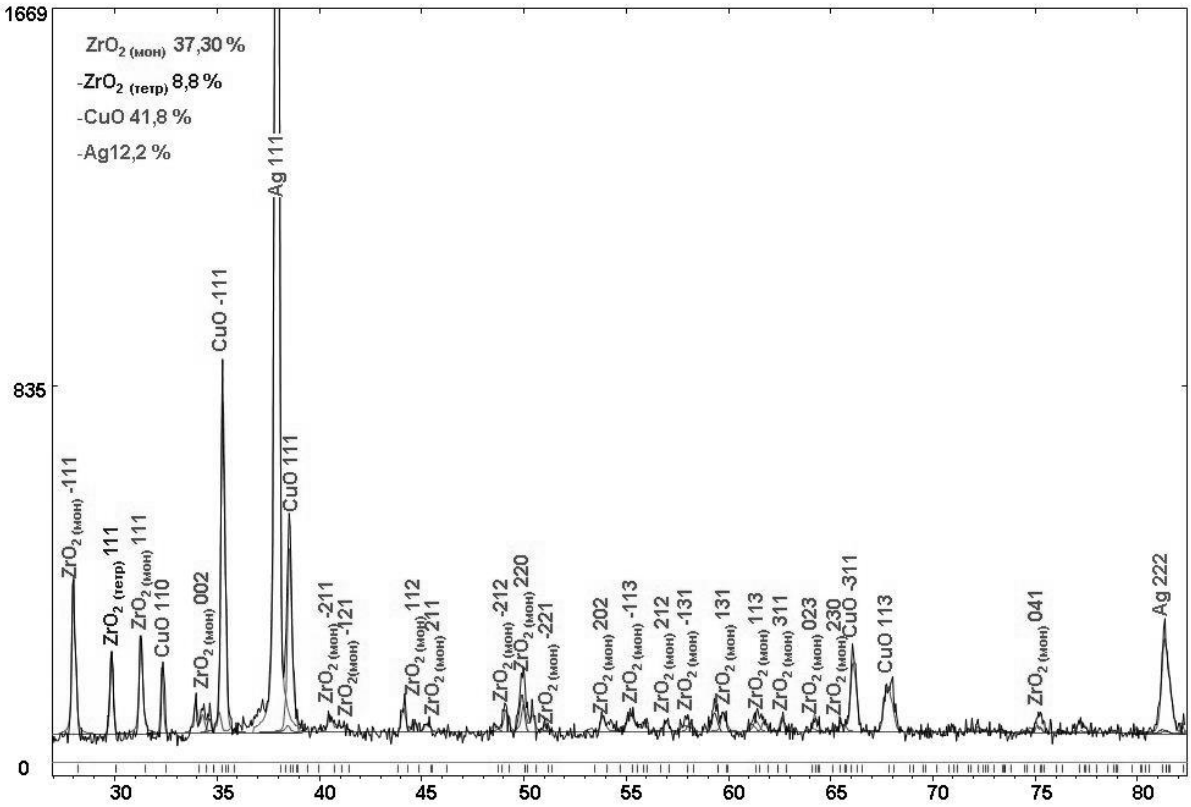


Рис. 6.10. Дифрактограма спеченого зразка з суміші порошків срібла і міді (з розрахунку Ag-39Cu) з порошком ZrO_2, температура випалу 1000 °С, час витримки 15 хв

Таким чином, після випалу в досліджуваній системі присутні срібло, оксид міді і діоксид цирконію, продуктів хімічної взаємодії розплаву з твердим оксидом не виявлено. Однак необхідно зазначити, що для приготування суміші використовувався порошок діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію в тетрагональній модифікації, а в зразку після випалу виявлений в значній кількості моноклінний ZrO_2. В роботі [533] описано взаємодію стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію та оксиду міді з формуванням сполуки $Y_2Cu_2O_5$, в результаті структура ZrO_2 збіднюється стабілізуючим Y_2O_3, завдяки чому частина діоксиду цирконію переходить в моноклінну модифікацію. Ймовірно, аналогічний процес відбувався і в досліджуваних системах.

На рис. 6.11 представлена мікрофотографія міжфазної межі між HfO_2-керамікою і застиглою на її поверхні після експерименту по змочуванню краплею срібло-мідь-кисень, склад сплаву до досліду Ag-5Cu.

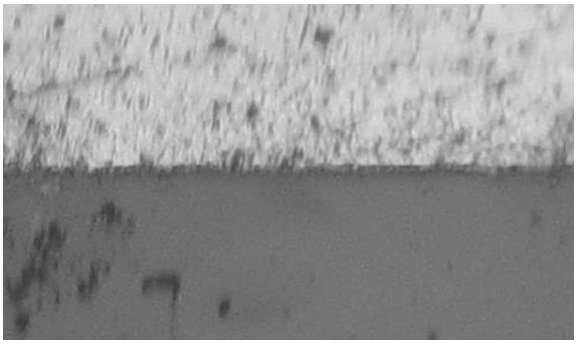
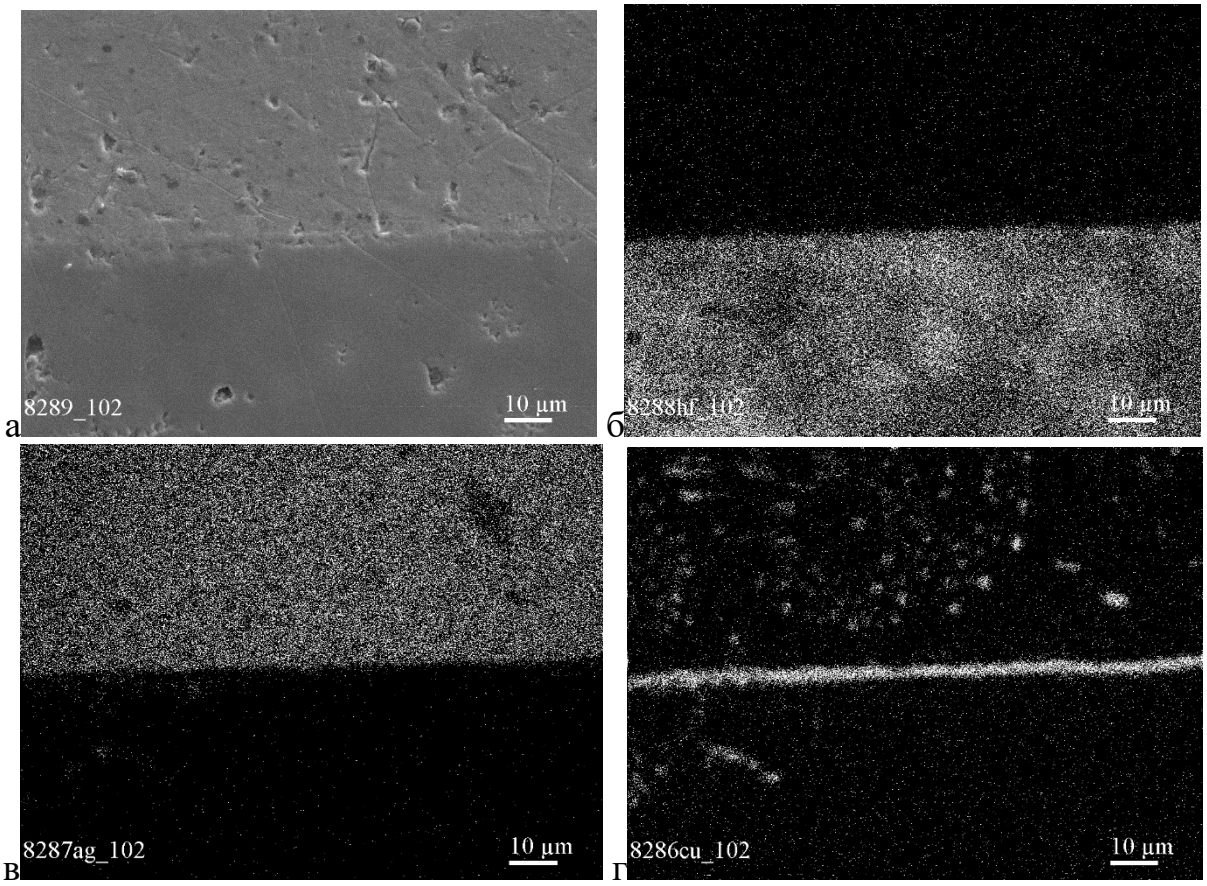


Рис. 6.11. Мікрофотографія контактної області між HfO_2-керамікою та застиглою на її поверхні краплею Ag-Cu-O; склад краплі до досліду Ag-5Cu, температура експерименту 1000 °С, витримка 60 хв, ×250, кераміка внизу

На міжфазній поверхні присутній перехідний шар, його товщина значно менше, ніж у випадку діоксиду цирконію, проте рівномірна, розривів в шарі не спостерігається. Також відсутні ознаки взаємодії розплаву з підкладкою, поверхня якої залишилася рівною.

На рис. 6.12 представлені результати досліджень того ж шліфа, що на рис. 6.11, методом скануючої електронної мікроскопії.



а б в г

Рис. 6.12. Результати дослідження за допомогою СЕМ контактної області застиглої на поверхні HfO_2-кераміки краплі сплаву Ag-Cu-O після експерименту по змочуванню, склад краплі до досліду Ag-5Cu: а – мікроструктура; б – розподіл цирконію; в – розподіл срібла; г – розподіл міді

Перехідний шар між застиглої краплею і HfO_2-керамікою дійсно дуже тонкий, при цьому суцільний без розривів і має рівномірну товщину. У перехідному шарі в значній кількості міститься мідь, інші елементи (срібло і гафній) практично відсутні, очевидно, шар складається з адсорбованого оксиду міді, який і забезпечує адгезію в системі.

З порошків срібла, міді (в перерахунку на склад Ag-39Cu) і діоксиду гафнію була приготована і відпресована суміш, отриманий зразок випалили у повітрі при 1000 °С протягом 15 хв і дослідили методом рентгенівської дифрактографії, щоб визначити фазовий склад системи гафній-срібло-мідь-кисень після взаємодії розплаву Ag-Cu-O з діоксидом гафнію в

окиснювальному середовищі. Отримана дифрактограма представлена на рис. 6.13.

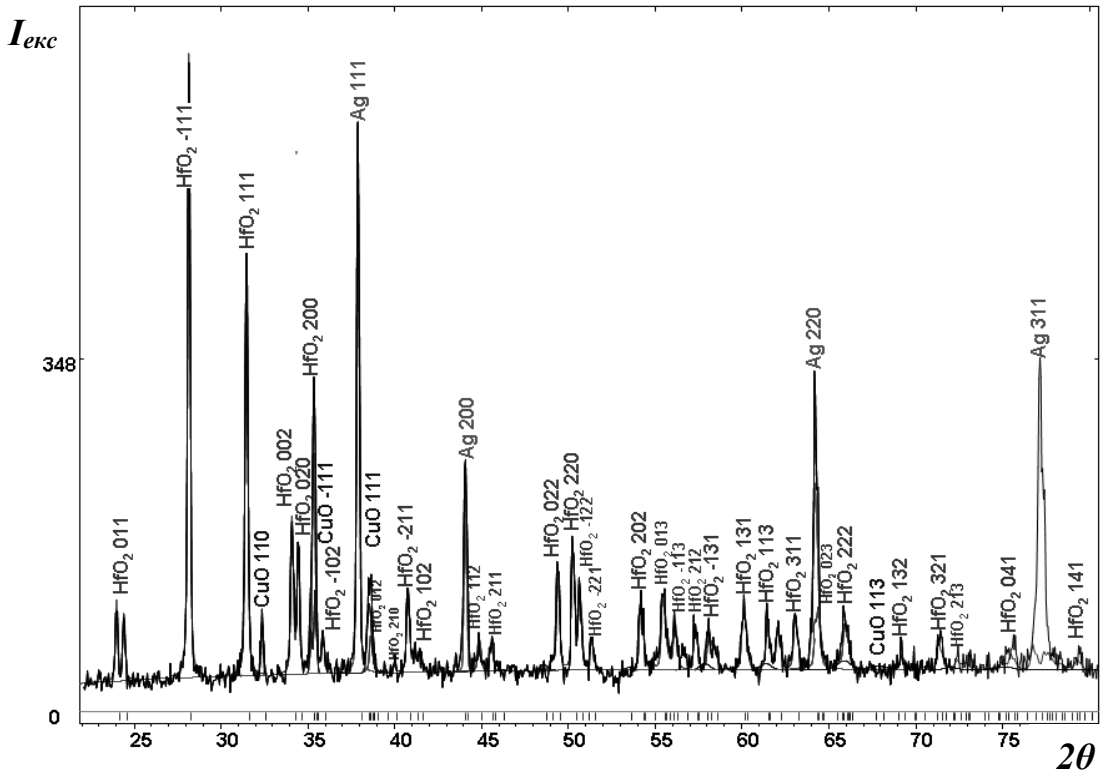


Рис. 6.13. Дифрактограма спеченого зразка з суміші порошків срібла і міді (з розрахунку Ag-39Cu) з порошком HfO_2, температура випалу 1000 °С, час витримки 15 хв

Після випалу в системі присутні тільки діоксид гафнію, оксид міді і срібло, формування нових фаз не спостерігається.

Порівнюючи результати досліджень взаємодії розплаву срібло-мідь-кисень з ZrO_2 і HfO_2 можна зазначити такі особливості: при контакті досліджуваного розплаву з діоксидом цирконію оксид міді адсорбується на його поверхні і взаємодіє з нею. Таким чином забезпечується зчеплення розплаву з підкладкою, але CuO витрачається на цю взаємодію, що призводить до формування несуцільного перехідного шару острівцевої структури. У випадку HfO_2 хімічної взаємодії адсорбованого CuO з підкладкою і формування нових фаз не відбувається, тому перехідний шар оксиду міді зберігає

суцільність. Ці ефекти, острівцевий перехідний шар на поверхні ZrO_2 на відміну від суцільного на HfO_2 пояснює те, що HfO_2-кераміка змочується розплавом срібло-мідь-кисень краще, ніж ZrO_2-кераміка.

Підтвердженням цього припущення є результати, отримані для інших контактних пар. Зокрема, як уже було зазначено, Al_2O_3 змочується розплавом Ag-Cu-O гірше, при цьому перехідний шар адсорбованого оксиду міді у цій контактній парі має ще більш виражену острівцеву структуру, ніж у випадку ZrO_2, а в системі після взаємодії виявлена фаза Al_2CuO_4, на формування якої, очевидно, і витрачається мідь, що призводить до утворення розривів в перехідному шарі. Перехідний шар оксиду міді острівцевої структури спостерігався і для контакту $BaTiO_3$ з розплавом Ag-Cu-O, в цьому випадку відбувалася дифузія міді вглиб оксидної підкладки, що також порушувало суцільність перехідного шару і, відповідно, погіршувало змочування.

6.2. Вплив пропускання струму крізь міжфазні поверхні на контактну взаємодію розплавів системи срібло-мідь-кисень з діоксидами цирконію, титану та гафнію у повітрі

Діоксиди титану, цирконію і гафнію при високих температурах мають властивості провідності іонного типу, тобто здатні пропускати електричний струм. Як було показано, з одного боку, розплави системи срібло-мідь-кисень виявляють високу адгезію до цих оксидних матеріалів, причому підвищення концентрації міді покращує змочування, з іншого боку, пропускання струму крізь межу розділу фаз може істотно впливати на змочування TiO_2-, ZrO_2- і HfO_2-матеріалів металами у вакуумі. У повітряному середовищі ці оксиди також характеризуються високотемпературною електропровідністю, як і металеві розплави системи Ag-Cu-O, відповідно, електричний струм також здатний проходити крізь поверхню розділу фаз твердого оксиду з розплавом та впливати на змочування. Щоб дослідити це припущення були проведені спеціальні експерименти.

Досліджувалися рутилова TiO_2-кераміка, кераміка на основі ZrO_2, стабілізованого 3,5 мол. % Y_2O_3, кераміка на основі HfO_2, стабілізованого 3 мол. % Y_2O_3. Використовувалися високочисті (0,999) срібло і мідь в компактній і порошкової формах. Сплави срібла з міддю отримували переплавленням в вакуумі в графітових тиглях. Як допоміжні матеріали використовували ніхромовий дріт для виготовлення струмопідводів і кераміку на основі Al_2O_3 як ізолятор. Експерименти по змочуванню проводилися на повітрі в печі опору при температурах від 1000 °С до 1200 °С. Схема експериментального зразка представлена на рис. 6.14.

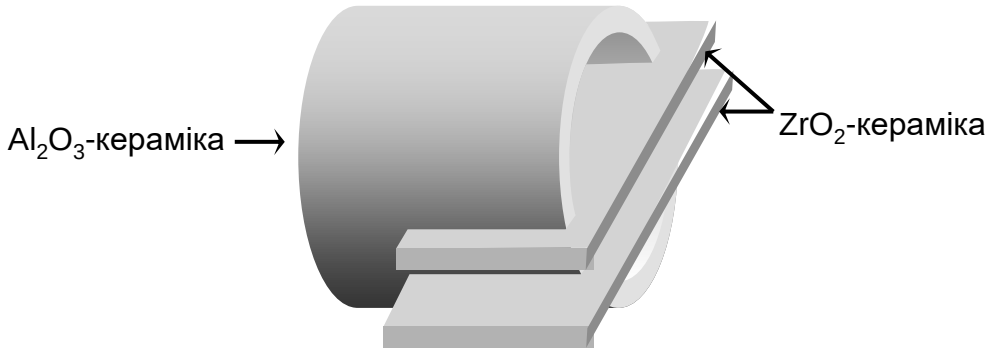


Рис. 6.14. Схема експериментального зразка для дослідження впливу на змочування пропускання електричного струму крізь міжфазну поверхню струмопровідного оксиду з розплавом срібло-мідь-кисень в повітряному середовищі

На рис. 6.15 представлена схема експерименту: наважку досліджуваного сплаву срібла з міддю розташовували між пластинками зі струмопровідної кераміки, зразок під’єднували до струмопідвода, поміщали в піч і нагрівали до температури експерименту, після чого подавали напругу постійного струму на струмопідводи, краплю розплаву фотографували за допомогою цифрового фотоапарату. Варіювалися вміст міді в досліджуваному сплаві, сила струму і температура експерименту.

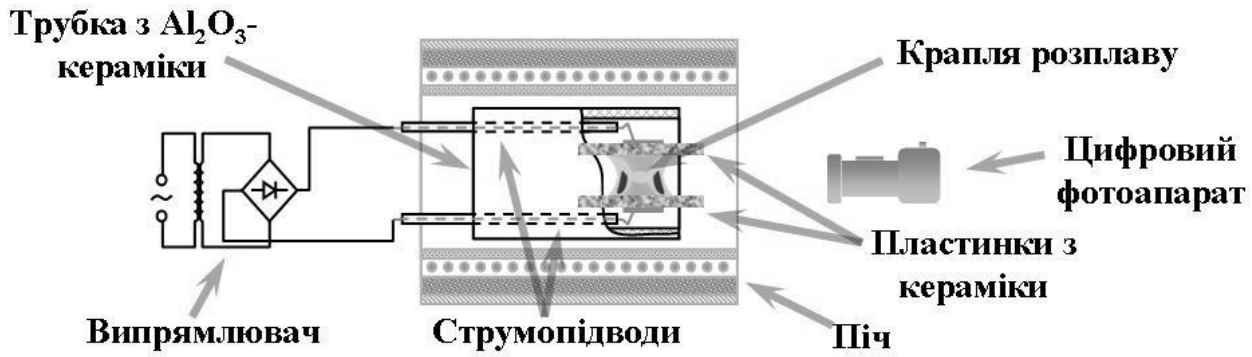


Рис. 6.15. Схема експерименту по дослідженню змочування струмопровідної кераміки розплавом срібло-мідь-кисень у повітрі при пропусканні струму крізь міжфазну поверхню

На рис. 6.16 показані фотографії краплі додослідного складу Ag-2,5Cu в експерименті по пропусканню струму крізь міжфазні поверхні між ZrO_2-керамікою і цим розплавом для різних величин сили струму. До підключення струму (рис. 6.16 а) крайові кути змочування обох пластин з ZrO_2-кераміки близькі і складають ~ 63°. При напрузі 10 В і силі струму 1 А (рис. 6.16 б) змочування обох пластин поліпшується, проте істотних відмінностей не спостерігається, крайовий кут змочування верхньої пластини складає 47°, нижньої 48°. Ймовірно, поліпшення змочування пояснюється значним підвищенням температури краплі внаслідок нагрівання керамічних пластин під дією струму, оскільки нагрівання сприяє з одного боку інтенсифікації хімічних процесів, з іншого боку підвищує розчинність кисню в металах, що, як уже зазначалося, також покращує змочування ними оксидів. При напрузі 11 В і силі струму 1,6 А змін в змочуванні не спостерігалося. При підвищенні напруги на до 12 В і, відповідно, сили струму до 2 А (рис. 6.16 в) видимі крайові кути змочування на верхній пластині, до якої був підключений негативний струмопідвід, складають 52° і 46° (в середньому 49°) а на нижній пластині, до якої був підключений позитивний струмопідвід, 30° і 36° (в середньому 33°). Крім того, помітно, що розплав розтікся по обох пластинах, хоча по нижній значно сильніше, ніж по верхній. Таким чином, при напрузі 12 В відбулося поліпшення змочування «позитивної» керамічної пластини (тобто анода,

оскільки на «позитивних» пластинах, очевидно, відбуваються окиснювальні процеси).

Підвищення напруги до 15 В (сила струму 3 А) призводить до швидкого відтікання краплі з поверхні верхньої пластини аж до її відриву.

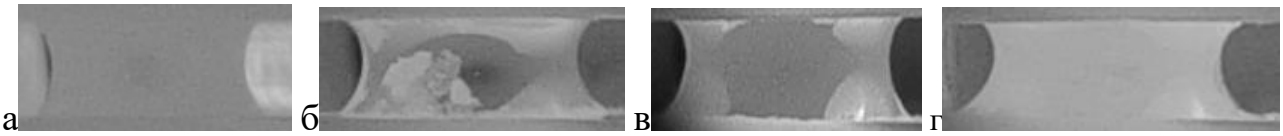


Рис. 6.16. Крапля розплаву додослідного складу Ag-2,5Cu, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки в експериментах з пропускання струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, 1000 °С, позитивний струмопідвід підключений до нижньої пластини: а – без подачі напруги; б – напруга 10 В, струм 1 А; в – напруга 11 В, струм 1,6 А; в – напруга 12 В, струм 2 А

На рис. 6.17 представлені фотографії краплі додослідного складу Ag-3Cu між пластинами з ZrO_2-кераміки при пропусканні струму крізь міжфазні поверхні, в цьому експерименті позитивний струмопідвід був підключений до верхньої пластини.

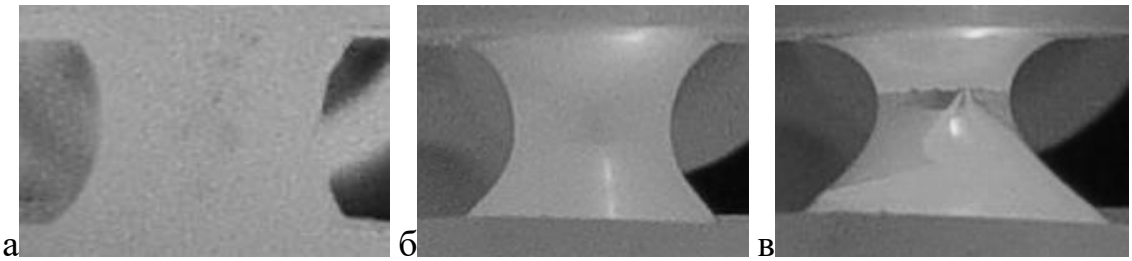


Рис. 6.17. Крапля розплаву додослідного складу Ag-3Cu, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, 1000 °С, позитивний струмопідвід підключений до верхньої керамічної пластини: а – напруга 0 В; б – напруга 10 В, струм 1 А; в – напруга 12 В, струм 2 А

До підключення струму крайові кути змочування на обох пластинах складали близько 60° (рис. 6.17 а), при напрузі 9-10 В і силі струму 1 А розплав дещо розтікся по обох пластинах, крайові кути знизились до ~44°, при напрузі 12 В і струмі 2 А також спостерігалося подальше розтікання розплаву, причому нерівномірне, на нижній, «негативній», пластині (катоді) крайовий кут змочування склав 40°, на верхній «позитивній» (аноді) ~30°. Подальше підвищення напруги також призвело до розриву краплі. Таким чином, можна стверджувати, що дані отримані для додослідних концентрацій міді 2,5 ат. % і 3 ат. % аналогічні.

Був проведений експеримент зі сплавом додослідного складу Ag-4Cu, отримані фотографії краплі представлені на рис. 6.18.

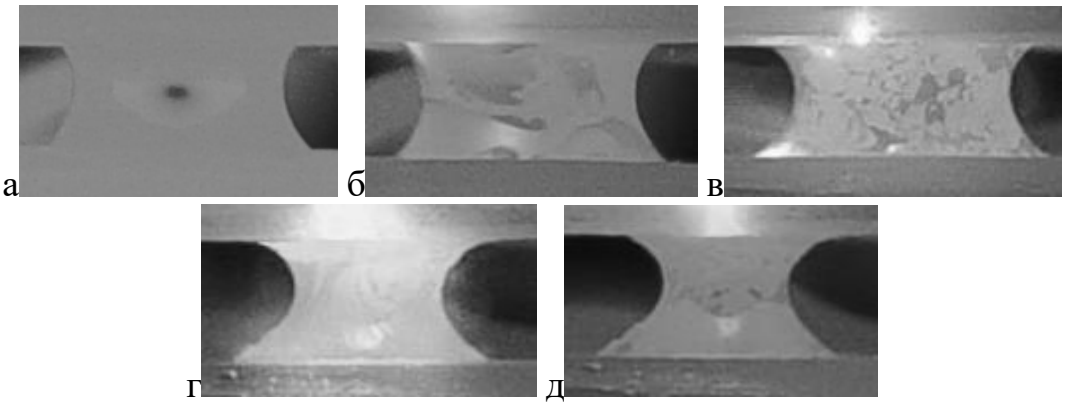


Рис. 6.18. Крапля розплаву додослідного складу Ag-4Cu, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, 1000 °С: а – напруга 0 В; б – «плюс» внизу, напруга 10 В, струм 1 А; в – «плюс» внизу, напруга 12 В, струм 2 А; г – «плюс» вгорі, напруга 12 В, струм 2 А; д – «плюс» вгорі, напруга 10 В, струм 1 А

До підключення напруги крайові кути змочування обох пластин становили близько 50° (рис. 6.18 а). Далі позитивний струмопідвід був підключений до нижньої пластині, і подано напругу 10 В (виник струм силою 1 А). Крайові кути змочування дещо зменшилися і склали близько 42° на обох пластинах (рис. 6.18 б), що, як і в попередніх експериментах, можна пояснити підвищенням температури поверхні ZrO_2 і розплаву, який з нею контактував.

При напрузі 11 В змочування не змінилося. При підвищенні напруги до 12 В крайовий кут змочування на нижній пластині, до якої був підключений позитивний струмопідвід, склав 23°, в той час як на верхній — 36°, тобто змочування обох пластин покращилося, але на нижній, «позитивній» пластині ефект був помітніше. Далі полярність підключення поміняли, «позитивний» струмопідвід під'єднали до верхньої пластини, і, після витримки протягом 5 хв при напрузі 12 В розплав розтікся по верхній пластині, крайовий кут змочування склав 22°, в той час як на нижній збільшився до 37°, було помітне деяке відтікання (рис. 6.18 г). Далі напругу знизили до 10 В, і відбулося відтікання розплаву з верхньої пластини, крайовий кут змочування також збільшився до 30°, хоча на нижній як і раніше становив близько 37° (рис. 6.18 д). Таким чином, досліджуваний процес є зворотнім, хоча існує деякий гістерезис.

В експериментах з краплею додослідного складу Ag-10Cu (рис. 6.19) при напрузі 10 В (сила струму 1 А) крайовий кут змочування на обох пластинах знизився з 47° до 38° (рис. 6.19 а), а після підвищення напруги до 12 В (сили струму до 2 А) відбулося розтікання розплаву по пластині, до якої був підключений позитивний струмопідвід, крайовий кут склав 21° і в той же час відтікання на нижній пластині, до якої був підключений негативний струмопідвід, крайовий кут змочування склав близько 60°, а після витримки 12 хв стався відрив краплі від нижньої, «негативної» пластини.

Тобто, хоча при підвищенні концентрації міді в розплаві не спостерігається суттєвого покращення змочування «позитивної» пластини (анода), відбувається погіршення змочування «негативної» (катода) в порівнянні з меншими концентраціями міді в розплаві.

У випадку підвищення додослідної концентрації міді в досліджуваному розплаві до 20 ат. % (рис. 6.20) крайовий кут змочування при напрузі 10 В і силі струму 1 А становить також близько 46° як на «позитивній», анодній (рис. 6.20 а, вгорі), так і на «негативній», катодній (рис. рис. 6.19 а, внизу) пластинах з ZrO_2-кераміки, підвищення напруги до 12 В і сили струму до 2 А

також призводить до помітного розтікання досліджуваного розплаву по «позитивній» пластині і до відтікання на «негативній» пластині (рис. 6.20 б). Причому мінімальний крайовий кут змочування «позитивної» пластини склав близько 22°, тобто близький до отриманого в попередньому експерименті, де додослідна концентрація міді складала 10 ат. %. Відтікання на «негативній» пластині відбувалося нерівномірно, крайовий кут змочування знизився і змінювався в межах 60-80°.

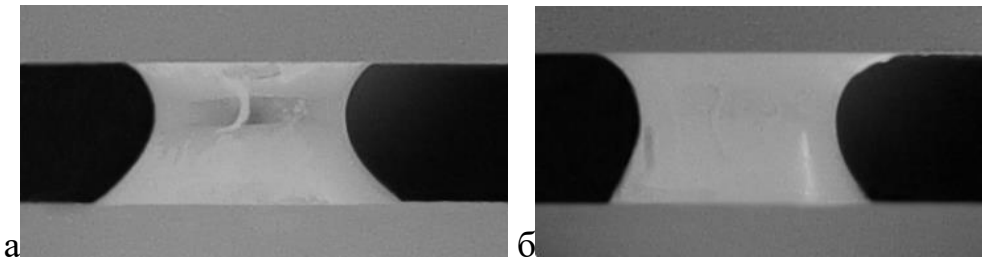


Рис. 6.19. Крапля розплаву додослідного складу Ag-10Cu, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, 1000 °С «плюс» вгорі: а – напруга 10 В, струм 1 А; б – напруга 12 В, струм 2 А

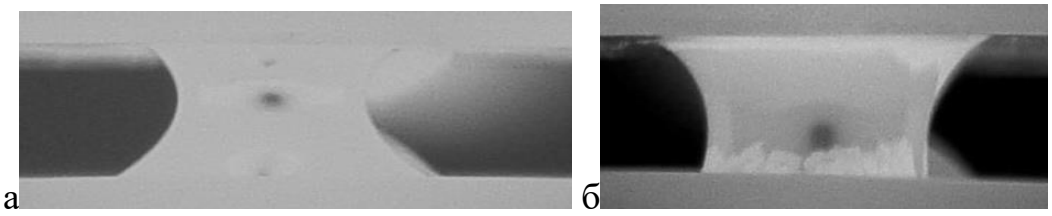


Рис. 6.20. Крапля розплаву додослідного складу Ag-20Cu, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, 1000 °С «плюс» вгорі: а – напруга 10 В, струм 1 А; б – напруга 12 В, струм 2 А

Тобто з підвищенням концентрації міді збільшується різниця в змочуванні розплавом срібло-мідь-кисень пластин, підключених до позитивного і негативного струмопідводів. Також необхідно зазначити, що

відтікання відбувалося аж то розриву краплі після витримки 15 хв при напрузі 12 В.

На рис. 6.21 представлені фотографії краплі додослідного складу Ag-39Cu між пластинами з ZrO_2-кераміки при пропусканні струму крізь міжфазні поверхні. Результати аналогічні отриманим в попередніх експериментах, при напрузі 10 В і силі струму 1 А змочування поліпшувалося, причому однаково для «позитивної» і «негативної» (катодної і анодної) пластин (рис. 6.21 а), крайові кути змочування становили 26°. Підвищення напруги до 11 В істотної зміни змочування не викликало. При підвищенні напруги до 12 В відбулося розтікання розплаву по «позитивній» пластині з ZrO_2-кераміки, крайовий кут змочування склав 20°, і нерівномірне відтікання на «негативній», при цьому крайовий кут змочування складав 65-69° (рис. 6.21 б). Слід зазначити, що в цьому випадку розриву краплі не відбулося навіть після витримки 30 хв.

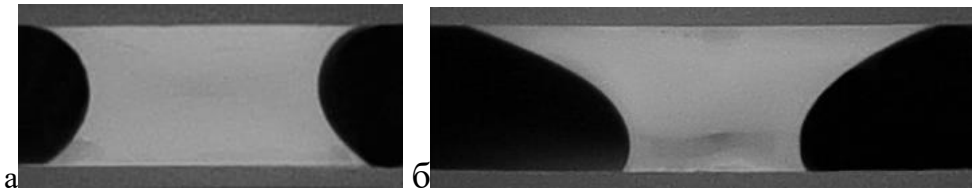


Рис. 6.21. Крапля розплаву додослідного складу Ag-39Cu, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, 1000 °С, «плюс» вгорі: а – струм 1 А; б – струм 2 А

Таким чином, при підвищенні концентрації міді в розплаві і напрузі 12 В змочування «позитивної» пластини поліпшується, а «негативної» погіршується, причому можна зазначити досягнення певної межі значень крайових кутів: на «аноді» мінімальний крайовий кут змочування складає близько 20°, в той час як на «катоді» не менше 60°.

Було досліджено вплив температури на змочування при пропусканні струму крізь міжфазні поверхні ZrO_2 з розплавом срібло-мідь-кисень, для чого проведено експеримент для розплаву з додослідним вмістом міді 3 ат. %.

Отримані фотографії крапель представлені на рис. 6.22. Перш за все слід зазначити вплив температури на змочування, при підвищенні температури з 1000 °С (рис. 6.22 а) до 1200 °С (рис. 6.22 б) крайовий кут змочування знизився з 62° до 43-45°. Далі при подачі напруги 10 В змочування істотно не змінилося (рис. 6.22 в), можливо було досягнуто деяке мінімальне його значення. При підвищенні сили струму до 11 В (сила струму збільшилася до 2 А) відбулося відтікання, крайовий кут змочування на нижній, «негативній» пластині з ZrO_2-кераміки збільшився до значення приблизно 110° (рис. 6.22 г), що призвело до розриву краплі, який стався через 4 хв після підвищення напруги.

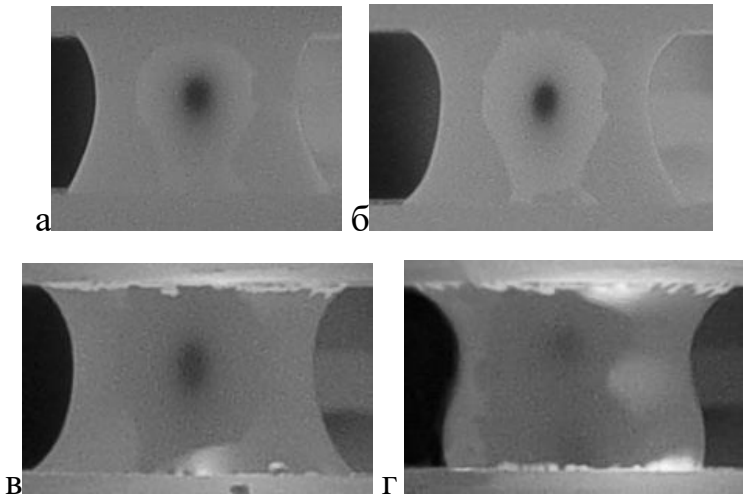


Рис. 6.22. Крапля розплаву додослідного складу Ag-3Cu, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, «плюс» вгорі: а – 1000 °С, без пропускання струму; б – 1200 °С, без пропускання струму; в – 1200 °С, напруга 10 В струм 1 А; г – 1200 °С, напруга 11 В, струм 2 А

Очевидно, при підвищенні температури інтенсифікуються досліджувані процеси, тому відтікання розплаву з поверхні катодної пластини відбувається значно швидше. Також слід зазначити, що знижується напруга, при якій проявляється різниця в змочуванні анодної і катодної пластин.

Також був проведений експеримент з пропусканням струму крізь розташовану між пластинам з ZrO_2-кераміки краплю срібла, що не містила міді, в повітряному середовищі. Фотографії краплі представлені на рис. 6.23.

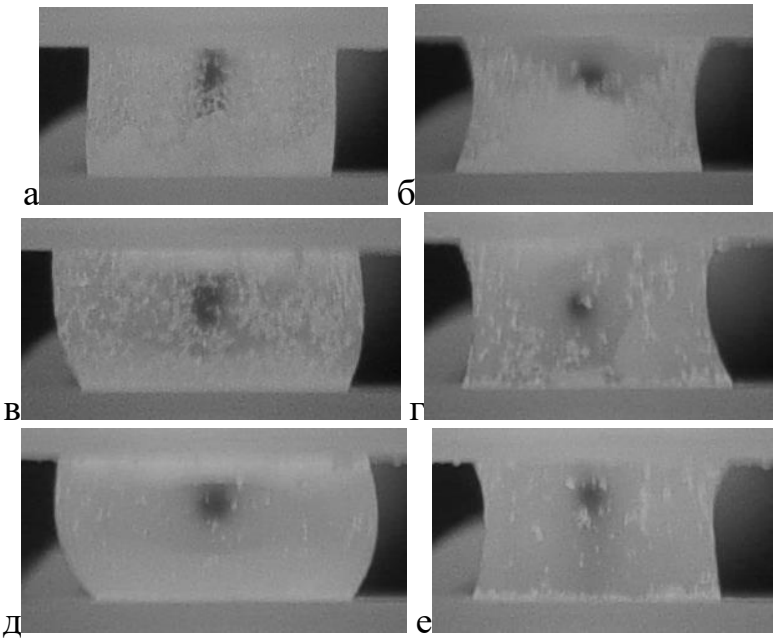


Рис. 6.23. Крапля розплаву срібла, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, «плюс» внизу, 1000 °С: а – струм 1 А, стадія незмочування; б – струм 1 А, стадія змочування; в – струм 2 А, стадія незмочування; г – струм 2 А, стадія змочування; д – струм 3 А, стадія незмочування; е – струм 3 А, стадія змочування

При підключенні струму крапля втратила стійкість, її форма, розміри, крайові кути змочування на межах з керамічними пластинами динамічно змінювалися. При напрузі 10 В лінійні розміри міжфазної області зберігалися постійними і для катода, і для анода (рис. 6.23 а, б), тобто, ні відтікання, ні розтікання краплі не відбувалося, хоча крайові кути змочування змінювалися в широких межах, практично від незмочування (рис. 6.23 а) до змочування (рис. 6.23 б). Цілком ймовірно, змінювався розмір краплі внаслідок розчинення кисню або ж в її об’ємі утворювалися бульбашки. При підвищенні напруги до 12 В (рис. 6.23 в, г) лінійний розмір зони контакту для анода (верхня пластинка)

також не змінювався, однак на катоді відбувалося помітне відтікання на стадії, коли розплав не змочує кераміку (рис. 6.23 в), і, навпаки, розтікання на стадії змочування (рис. 6.23 г). Далі напруга була збільшена до 13 В, сила струму зросла до 3 А (рис. 6.23 д, е), і зазначений ефект посилився: на стадії незмочування розплав помітно відтікав з катода (рис. 6.23 д), а на стадії змочування розтікався по катоду (рис. 6.23 е), в той час, як на аноді ні відтікання, ні розтікання не спостерігалося. Також можна зазначити збільшення крайових кутів незмочування-відтікання анода при підвищенні напруги: для 10 В крайовий кут змочування становив 90-105°, для 12 В — 110-115°, для 13 В — 120-125°.

На стадії змочування-натікання крайові кути були близькі при будь-яких напругах і силах струму, також можна зазначити, що катод змочується дещо краще, ніж анод: крайовий кут змочування катодної пластини складав в середньому 67°, в той час як анодної — 74°. Таким чином, пропускання струму крізь міжфазну межу впливає не тільки на змочування діоксиду цирконію розплавами системи срібло-мідь-кисень, але й на змочування діоксиду цирконію розплавами системи срібло-кисень.

Щоб пояснити ці явища були досліджені мікроструктури міжфазних областей зразків, на яких проводилися описані експерименти. Для зразка з додослідним вмістом міді 2,5 ат. % був проведений повторний експеримент при температурі 1000 °С, напрузі 10 В і силі струму 2 А, витримка 15 хв, оскільки в першому експерименті стався розрив краплі при підвищенні напруги. У зазначених умовах були досягнуті крайові кути змочування (рис. 6.24), близькі до спостережуваних в першому експерименті при напрузі 10 В (рис. 6.16 в).

Далі з остиглого зразка було виготовлено шліф, який досліджували за допомогою оптичного мікроскопа. Мікрофотографії міжфазних областей для катода і анода представлені на рис. 6.25. Видно, що на поверхні анодної пластини з діоксиду цирконію сформувався перехідний шар неоднорідної острівцевої структури (рис. 6.25 а). Аналогічну будову контактної області — неоднорідний шар з адсорбованого оксиду міді — спостерігали в

експериментах по змочуванню діоксиду цирконію розплавами срібло-мідь-кисень без пропускання струму, тому можна припустити, що перехідний шар, який формується при пропусканні струму крізь міжфазну межу, також складається з CuO.

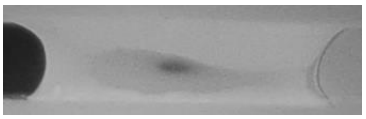


Рис. 6.24. Крапля розплаву додослідного складу Ag-2,5Cu, розташована між пластинами з ZrO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, 1000 °С, позитивний струмопідвід підключений до верхньої керамічної пластини, напруга 12 В, струм 2 А

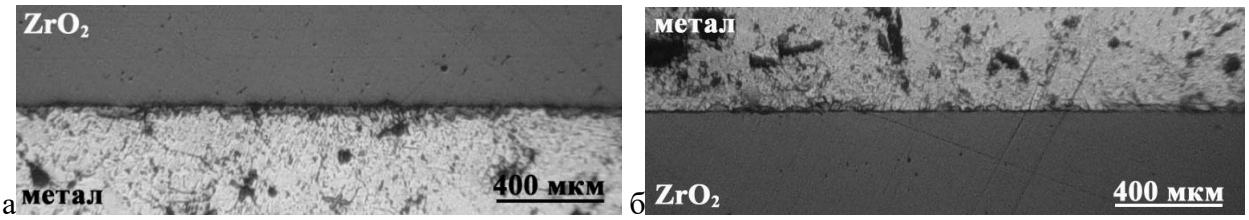


Рис. 6.25. Мікроструктура перехідних областей остиглого зразка після експерименту з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні між розплавом срібло-мідь-кисень і ZrO_2-керамікою у повітрі, температура експерименту 1000 ° С, додослідна концентрація міді 2,5 ат. %: а – для анода; б – для катода

На поверхні катодної пластини також присутня адсорбована фаза, проте у вигляді острівців набагато меншого розміру, ніж у анода, при цьому проміжки між острівцями значно більш протяжні. Це пояснює розходження в змочуванні катодної і анодної пластин, оскільки, як уже зазначалося, при контакті розплаву срібло-мідь-кисень з твердими оксидами змочування залежить від розміру адсорбованих на міжфазній поверхні острівців оксиду міді, точніше від частки вкритої оксидом міді поверхні діоксиду цирконію.

Був виготовлений і досліджений за допомогою оптичного мікроскопа шліф зі зразка, на якому проводилися експерименти з пропусканням струму

крізь міжфазну поверхню між діоксидом цирконію і розплавом срібло-мідь-титан, додослідна концентрація міді в досліджуваному сплаві 4 ат. %. Відповідні мікрофотографії для анода і катода представлені на рис. 6.26.

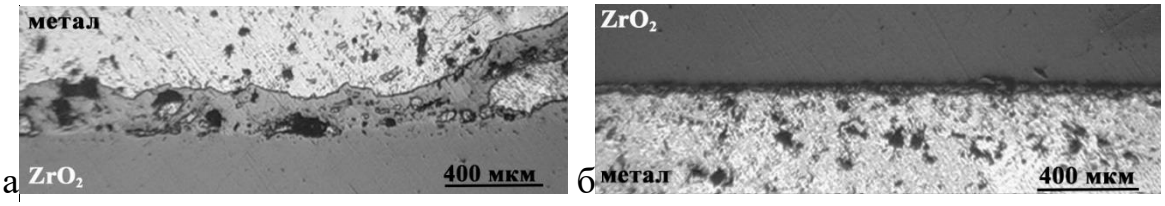


Рис. 6.26. Мікроструктура перехідних областей остиглого зразка після експерименту з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні між розплавом срібло-мідь-кисень і ZrO_2-керамікою у повітрі, температура експерименту 1000 °С, додослідна концентрація міді 4 ат. %: а – для анода; б – для катода

Для цієї концентрації міді відмінності в мікроструктурі міжфазних областей анодної і катодної пластин істотніші, ніж у попереднього зразка, на обох пластинах сформувалися перехідні шари, які, ймовірно, складаються з адсорбованого оксиду міді, однак на аноді товщина неоднорідного перехідного шару не менше 150 мкм , в той час як на катоді близько 50 мкм. Також можна зазначити несуцільність шару на катодній пластині, тобто його острівцеву структуру, хоча і виражену менше, ніж у випадку додослідної концентрації міді в розплаві 2,5 ат. %.

Зі зразка з додослідним складом сплаву Ag-39Cu після експерименту з пропусканням струму також був виготовлений шліф, міжфазні області досліджені за допомогою оптичного мікроскопа. На рис. 6.27 представлені отримані мікрофотографії перехідних шарів.

На аноді, тобто пластині з ZrO_2-кераміки, до якої був підключений позитивний струмопідвод, утворився товстий і дуже неоднорідний перехідний шар, який ймовірно складається з оксиду міді, з включеннями металевої фази, в тому числі і безпосередньо на поверхні кераміки. На катоді перехідний шар значно тонше і, крім того, нерівномірний, тобто має острівцеву структуру. Така

будова перехідних областей, як і у випадку сплавів з іншими концентраціями міді, корелює з крайовими кутами змочування.

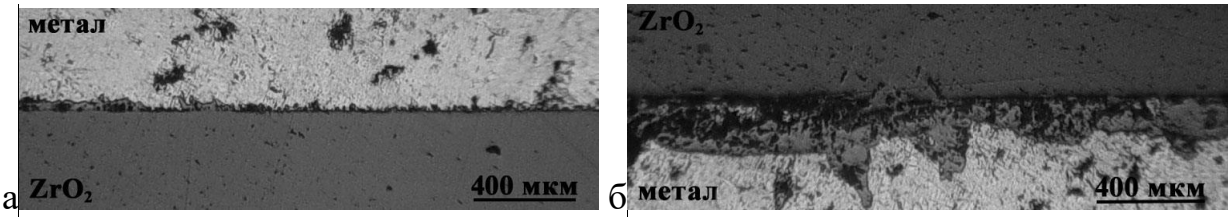


Рис. 6.27. Мікроструктура перехідних областей остиглого зразка після експерименту з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні між розплавом срібло-мідь-кисень і ZrO_2-керамікою у повітрі, температура експерименту 1000 °С, додослідна концентрація міді 39 ат. %: а – для катода; б – для анода

У таблиці 6.2 зведені результати експериментів для розплаву срібло-мідь-кисень з різними концентраціями міді і температури 1000 °С.

Таким чином, можна зазначити наступні ефекти, що спостерігаються при пропусканні струму крізь міжфазну поверхню між керамікою на основі діоксиду цирконію і розплавом системи срібло-мідь-кисень. При подачі напруги до 10 В, що для цих конструкцій зразків і умов експерименту відповідає силі струму 1 А, крапля нагрівається, внаслідок чого, як було зафіксовано у всіх експериментах, дещо покращується змочування і пластини, до якої був підключений негативний струмопідвід (катодної), і пластини, до якої був підключений позитивний струмопідвід (анодної). Підвищення напруги до 11 В істотно не впливає на змочування, можна зазначити, що при цьому сила струму може бути різною на різних зразках, від 1,6 до 1,7 А. При підвищенні напруги до 12 В, внаслідок чого сила струму збільшується до 2 А, відбувається поліпшення змочування анодної пластини, а для додослідної концентрації міді в розплаві 10 ат. % і більше відтікання розплаву з катодної пластини аж до відриву краплі від кераміки, мінімальний крайовий кут змочування анодної пластини складає близько 20° для додослідних концентрацій міді 4 ат. % і вище.

Таблиця 6.2

Результати експериментів по впливу пропускання струму крізь міжфазну поверхню на змочування ZrO_2-кераміки розплавами системи срібло-мідь-кисень на повітрі при температурі 1000 °С

Додослідний склад сплаву	Напруга, В	Сила струму, А	Крайової кут змочування, градусів	
			На катоді	На аноді
Ag-2,5Cu	0	0	63	63
	10	1	47	48
	11	1,6	47	48
	12	2	49	33
Ag-3Cu	0	0	60	60
	10	1	44	44
	12	2	40	30
Ag-4Cu	0	0	50	50
	10	1	42	42
	11	1,6	42	42
	12	2	36	23
Ag-10Cu	0	0	47	47
	10	1	38	38
	12	2	60	21
Ag-20Cu	0	0	47	47
	10	1	46	46
	12	2	60-80	22
Ag-39Cu	0	0	46	46
	10	1	26	26
	11	1,6	26	25
	12	2	65-69	20

Ця відмінність в змочуванні анодної і катодної пластин корелює з будовою міжфазних областей: на катодних пластинах формується товстий суцільний перехідний шар, що, ймовірно, складається з оксиду міді, таким чином, крайовий кут змочування анода відповідає крайовому куту змочування власне оксиду міді; на анодних пластинах також присутня адсорбована фаза, проте вона формує не суцільний шар, а неоднорідну острівцеву структуру з досить протяжними проміжками, що пояснює погіршення змочування, оскільки, згідно з раніше отриманими даними, саме адсорбція оксиду міді на

міжфазній поверхні забезпечує змочування діоксиду цирконію розплавами системи срібло-мідь-кисень.

У свою чергу, формування тонкого і неоднорідного перехідного шару на катоді при пропусканні струму пояснюється електролізом оксиду міді. Цілком ймовірно, напруга 12 В, при якій спостерігалося розходження в змочуванні катодної і анодної пластин, є потенціалом розкладання оксиду міді для цих умов. Оскільки експерименти проводяться у повітрі, відновлена на катоді мідь дифундує до анода, окиснюючись, і формує спостережуваний на анодних пластинах суцільний і товстий перехідний шар.

Стосовно погіршення змочування катода при підвищенні концентрації міді, то цей ефект може бути пояснений значним розтіканням розплаву по аноду, що особливо помітно для додослідного складу Ag-39Cu (рис. 6.21), таким чином, товстий перехідний шар оксиду міді формується на значно більшій поверхні, тому загальний вміст міді в розплаві знижується істотніше, ніж у розплавів з відпочатку малою її концентрацією, які розтікаються на меншу площу. Тому локальний вміст міді поблизу катода після певного часу витримки нижче у розплавів з вищим додослідним вмістом міді.

Було досліджено вплив пропускання струму крізь міжфазні межі на змочування TiO_2-кераміки розплавом срібло-мідь-кисень з додослідною концентрацією міді 4 ат. %. Використана та ж схема експерименту, що і для кераміки з діоксиду цирконію: пластинки з полікристалічного рутилу з приєднаними до них струмопідводами і розташована між пластинами крапля досліджуваного розплаву, температура експерименту 1000 °С. Отримані фотографії краплі представлені на рис. 6.28.

Після підключення напруги 10 В, що відповідає силі струму 1,3 А, відбулося дуже швидке, протягом двох хвилин відтікання розплаву з обох пластин, крайові кути змочування збільшилися з приблизно 30° (рис. 6.28 а) до 45° (рис. 6.28 б). Збільшення напруги до 12 В призвело до прискорення відтікання з обох пластин, причому на анодній (верхній на рис. 6.28) пластині розплав збирався

значно швидше, ніж на катодній (рис. 6.28 в), протягом однієї хвилини стався розрив краплі.

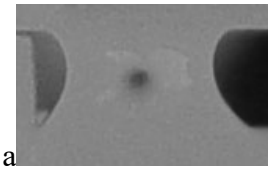
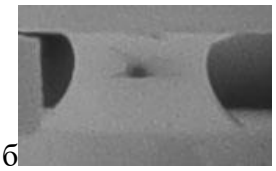
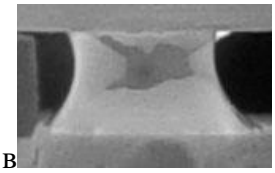
а  б  в 

Рис. 6.28. Крапля розплаву додослідного складу Ag-4Cu, розташована між пластинками з TiO_2-кераміки в експериментах з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні у повітрі, 1000 °С, позитивний струмопідвід підключений до верхньої пластини: а – без подачі напруги; б – напруга 10 В, струм 1,3 А; в – напруга 12 В, струм 2,5 А

Таким чином, отримані результати протилежні спостережуваним в описаних раніше експериментах з діоксидом цирконію, в яких при пропусканні струму анодна пластина змочується краще, ніж катодна. Можливо, ця відмінність пов’язана з особливостями контактної взаємодії в системі діоксид титану – розплав срібло-мідь-кисень, для якої характерне утворення евтектики між CuO і TiO_2. Можна припустити, що при подачі напруги зростає температура поверхні кераміки, отже, в утвореному внаслідок взаємодії краплі з підкладкою оксидному розплаві системи $CuO\text{-}TiO_2$ (шлаку) відповідно до її фазової діаграми стану (рис. 6.7) розчиняється більша кількість діоксиду титану, таким чином, зі зниженням концентрації металоподібного оксиду міді в цьому шлаку, зменшується адгезія шлаку до металу, тобто розплаву срібло-мідь-кисень. В результаті відбувається спостережуване відтікання. При підвищенні напруги до 12 В на катоді, крім евтектичної взаємодії між оксидами, відбувається також електроліз оксиду міді, що перешкоджає утворенню шлаку в значних кількостях, у всякому разі, уповільнює відтікання. На аноді електролізу не відбувається, а підвищення температури зразкау внаслідок зростання сили струму призводить до інтенсивного утворення шлаку

з більшою концентрацією оксиду титану, що сприяє швидкому відтіканню розплаву срібло-мідь-кисень аж до відриву краплі від анодної пластини.

Також був проведений аналогічний експеримент з пропусканням струму крізь міжфазні межі розплаву срібло-мідь-кисень з керамікою на основі діоксиду гафнію. Досліджувався склад з додослідною концентрацією міді 4 ат. %, температура експерименту 1000 °С. Фотографії краплі представлені на рис. 6.29. В цілому, отримані результати аналогічні спостережуваним для діоксиду цирконію: при подачі напруги 10 В, яка створила струм силою 0,8 А, змочування кераміки покращилося, крайові кути змочування і на аноді, і на катоді знизилися з 48° (рис. 6.29 а) до приблизно 40° (рис. 6.29 б). Подальше підвищення напруги до 12 В, якому відповідав струм силою 2,7 А, призвело до поліпшення змочування анодної пластини, на якій крайовий кут змочування склав близько 23°, і відтікання досліджуваного розплаву з катодної пластини, крайовий кут змочування при цьому склав 60-65° (рис. 6.29 в).

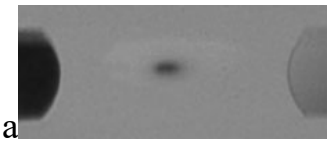
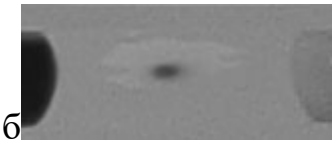
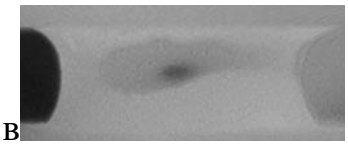
а  б  в 

Рис. 6.29. Крапля розплаву додослідного складу Ag-4Cu, розташована між пластинами з HfO_2-кераміки в експериментах по пропусканню струму крізь міжфазні поверхні на повітрі, 1000 °С, позитивний струмопідвід підключений до верхньої керамічної пластини: а – без подачі напруги; б – напруга 10 В, сила струму 0,8 А; в – напруга 12 В, сила струму 2,7 А

Крапля відокремилася від анодної пластини після витримки 11 хв, можливо це пов’язано з електричними властивостями діоксиду гафнію: його опір при нагріванні знижується сильніше, ніж у діоксиду цирконію, відповідно, через досліджуваний зразок проходив струм більшої сили, що, в свою чергу, призвело до розігріву керамічних пластин до вищих температур і сприяло прискоренню відтікання розплаву з аноду.

Таким чином, пропускання струму крізь міжфазну межу може істотно впливати на змочування матеріалів на основі діоксиду титану, цирконію і гафнію розплавами системи срібло-мідь-титан у повітрі. Змочування змінюється, очевидно, внаслідок різних причин: підвищення температури контактних поверхонь при пропусканні струму крізь кераміку, що для ZrO_2 і HfO_2 призводить до поліпшення змочування, а для TiO_2 до погіршення через формування шлаку системи мідь-титан-кисень; електроліз оксиду міді на катоді, через що поліпшується змочування анода.

6.3. Можливість застосування метал-кисневої технології для паяння кераміки до металу у повітрі

Незаперечною перевагою метал-кисневої технології є можливість паяння оксидної кераміки на повітрі, без застосування спеціального вакуумного або газового обладнання. Однак досі з допомогою метал-кисневої технології вдавалося отримати міцні з'єднання тільки кераміки з керамікою, а набагато більший технічний інтерес представляють з'єднання кераміки з металом [1]. Перешкодою для паяння кераміки з металом на повітрі є окиснення металу, навіть в разі використання жаростійких сплавів припій контактує не безпосередньо з металом, а з оксидною плівкою на його поверхні, адгезія якої до основного металу зазвичай невисока. Таким чином, для отримання міцних з'єднань кераміки з металом по метал-кисневій технології в якості металевої частини паяного з'єднання слід розглянути можливість використання металів або сплавів з високою адгезією до їх власних оксидів, таких, як титан, цирконій, ванадій, ніобій або їх сплави [534].

Для експериментів застосовували жаростійку сталь 30ХГСА, титан, цирконій і ніобій технічної чистоти, сплав Al_3Ti, приготований переплавленням в вакуумі в корундовому тиглі. З металевих матеріалів були виготовлені пластинки товщиною 6 мм. Для паяння використовували срібний дріт і порошок міді. Оскільки в експериментах застосовували швидке нагрівання та

охолодження, в якості керамічної частини з'єднань вибрали кераміку високої термостійкості на основі ZrO_2, частково стабілізованого 3 ат. % Y_2O_3 у вигляді брусків розміром 5×5×4 мм. Срібний дріт був прокатаний до товщини 0,16 мм. Досліди проводилися на повітрі в печі з електричним нагрівачем.

На поверхню срібної пластини наносили мідний порошок, пластину укладали на металеву заготовку, зверху розташовували кераміку.

При поступовому нагріванні до температури плавлення припою на повітрі метали занадто сильно окиснюються [534], тому застосовували методику швидкого нагріву і охолодження: тигль розігрівали до 970-980 °С, опускали в нього збірку, підготовану для паяння і, щойно відбувалося плавлення срібла, негайно виймали зразок з тигля і охолоджували при кімнатній температурі. Припій добре змочував як кераміку, так і окиснені поверхні металевих деталей.

Була виміряна міцність паяних з'єднань на зсув. Для жаростійкої сталі і титану міцність була дуже низькою, зразки руйнувалися в руках по межі між оксидною плівкою і металом. Для цирконію міцність досягала 10 МПа, руйнування відбувалося по оксидному шару на поверхні цирконію, очевидно, цей шар недостатньо міцний. У випадку Al_3Ti припій дуже інтенсивно взаємодіяв з металевою деталлю, внаслідок чого утворився крихкий і рихлий перехідний шар, міцність з'єднань була не вище 5 МПа. Найкращі результати були отримані для ніобію, міцність склала від 42 до 50 МПа. Руйнування відбувалося по шару оксиду на поверхні ніобію, очевидно сформована на ніобії окалина також не була достатньо міцною.

На рис. 6.30 представлена мікрофотографія шліфа паяного з'єднання ZrO_2-кераміки з ніобієм, отриманого за метал-кисневою технологією. Видно, що перехідний шар ніобій/припій набагато товщий, ніж перехідний шар ZrO_2-кераміка/припій, ймовірно тому, що він містить оксиди ніобію, які сформувалися при нагріванні ніобію на повітрі.

Таким чином, принципова можливість отримання паяних з'єднань кераміки з металом за допомогою метал-кисневої технології існує, хоча і не

вдається досягти високих значень міцності. Цей метод може бути використаний, якщо жаростійкість отриманого з’єднання важливіше його міцності, отже потрібні спеціальні сплави, які характеризуються не лише високою адгезією окалині до їх поверхні, але і високою міцністю самої окалини.

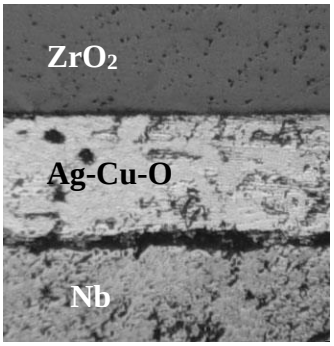


Рис. 6.30. Мікроструктура паяного з’єднання ZrO_2-кераміки з ніобієм, отриманого за допомогою припою Ag-Cu-O у повітрі (×250)

РОЗДІЛ 7

ОТРИМАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ З'ЄДНАНЬ ZrO_2-КЕРАМІКИ

На цей момент розроблено припої і методи паяння керамічних матеріалів, в тому числі на основі ZrO_2, що забезпечують досить високі характеристики паяних з'єднань [1, 11, 30, 43-45, 117-120, 491, 535]. Недоліком цих технологій є відносно невисока температура плавлення припоїв, в той час, як деталі, що містять нероз'ємні з'єднання кераміки, потрібні в багатьох високотемпературних застосуваннях (турбіни, двигуни внутрішнього згоряння, електронно-променева апаратура, паливні комірки, електролізери тощо), тому важливою є розробка методів отримання з'єднань кераміки з підвищеною температурою експлуатації. В основному подібні технології розробляються для безкисневих сортів керамічних матеріалів [536-543], діоксид цирконію практично не розглядався. Тому видається важливим випробувати різні високотемпературні активні металеві розплави як припої або металізаційні сплави для ZrO_2-кераміки.

7.1. Можливість металізації і паяння ZrO_2 сплавами систем нікель-паладій і нікель-хром з різними активними добавками

Спочатку досліджувалися сплави нікель-паладій і нікель-хром, діаграми стану яких представлені на рис. 7.1 і рис. 5.70 відповідно. Система нікель-паладій характеризується широкою областю гомогенності твердих розчинів, що може бути важливим для забезпечення пластичності припою, в той час, як сплави, що містять хром, мають високу жаростійкість, що також істотно для високотемпературного застосування. В якості активних добавок розглянуті титан, цирконій, ванадій і ніобій. Робочі температури деталей, що містять з'єднання конструкційної ZrO_2-кераміки, зазвичай не перевищують 1000 °С, тому були обрані найменш тугоплавкі склади сплавів: Ni-45Pd, що відповідає

мінімуму на кривій ліквідусу діаграми стану (рис. 7.1) і евтектика Ni-54Cr (рис. 5.71). Сплави-основи були приготовані переплавленням у вакуумі в корундових тиглях, експерименти проводилися на монокристалах ZrO_2-$3Y_2O_3$ у вигляді пластинок товщиною 5 мм, поверхню яких відполірували алмазною пастою 3-2 мкм. Досліди по змочуванню проводилися за методом лежачої краплі в вакуумі з приготуванням розплаву в процесі експерименту, коли наважка активної добавки містилася зверху розташованої на підкладці наважки сплаву-основи, при нагріванні до температури вимірювання крайового кута активний метал розчинявся в розплаві. Для сплаву-основи Ni-45Pd температура експерименту складала 1250 °С, для сплаву-основи Ni-54Cr 1350 °С.

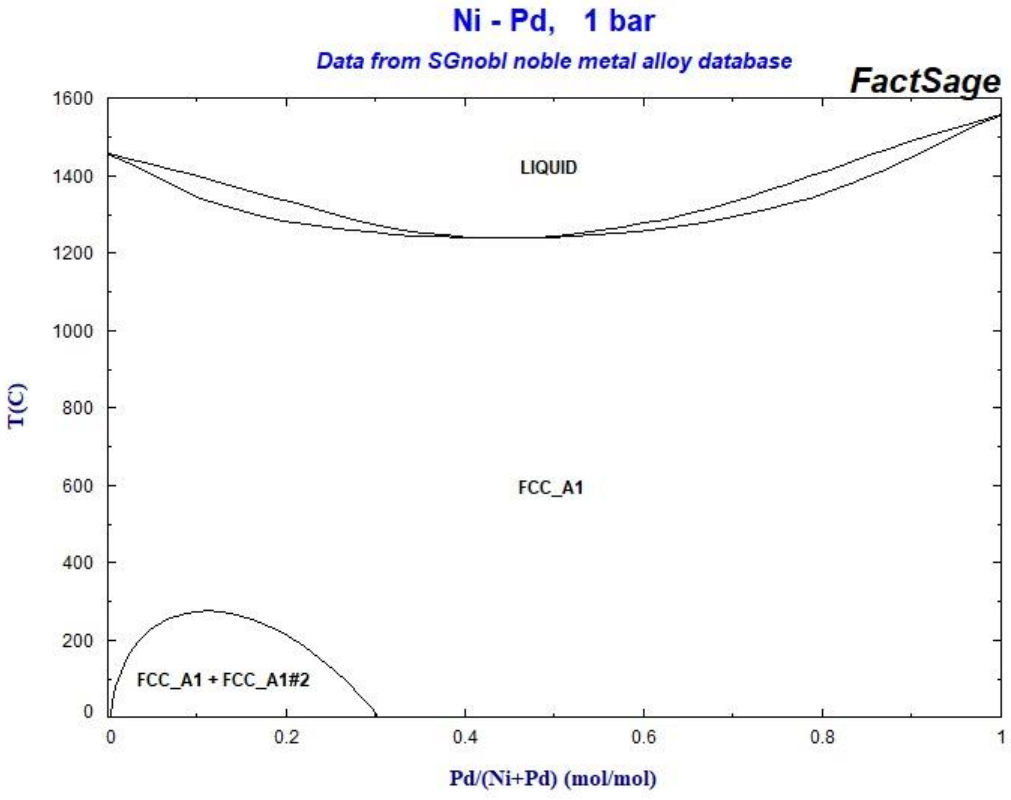


Рис. 7.1. Діаграма стану системи нікель-паладій [544]

Результати вимірювання крайових кутів змочування представлені на рис. 7.2 для сплаву-основи нікель-паладій і на рис. 7.3 для сплаву-основи нікель-хром.

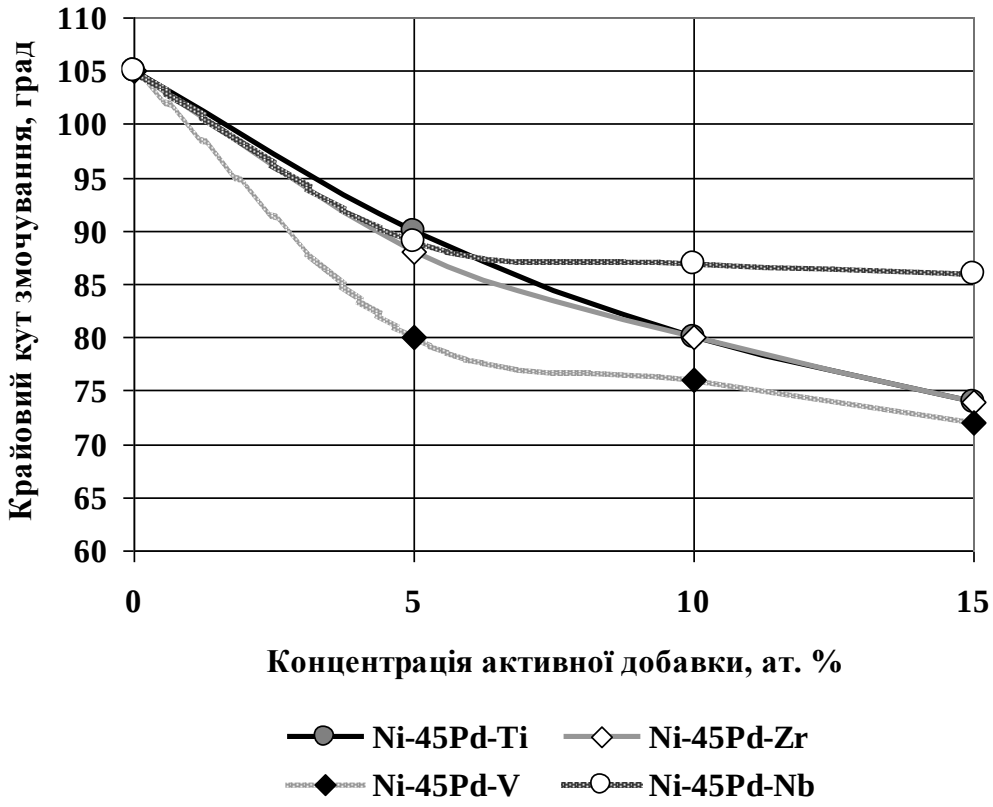


Рис. 7.2. Змочування монокристалічного ZrO_2 розплавом Ni-45Pd з активними добавками цирконію, титану, ванадію та ніобію

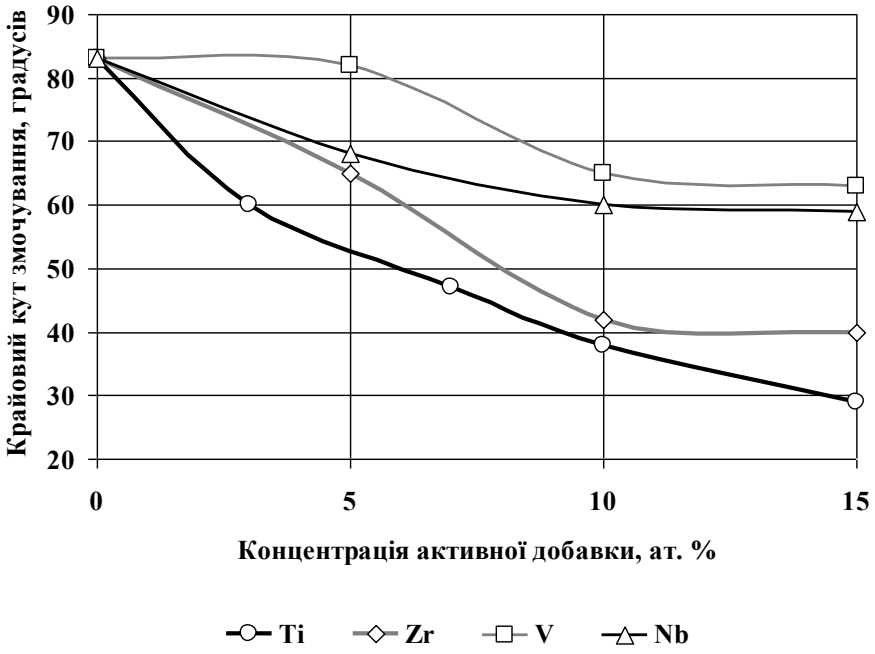


Рис. 7.3. Змочування монокристалічного ZrO_2 розплавом Ni-54Cr з активними добавками цирконію, титану, ванадію та ніобію

Як видно з представлених діаграм, сплави на основі системи нікель-хром змочують ZrO_2 значно краще, ніж сплави на основі системи нікель-паладій, можливо це пов’язано з більш високою температурою експерименту, а також з тим, що чистий розплав Ni-54Cr змочує ZrO_2 краще, ніж чистий розплав Ni-45Pd, ймовірно завдяки відносно високій спорідненості хрому до кисню. Також важливим є те, що після експериментів зі сплавом нікель-паладій застиглі краплі, які містили в якості активних добавок цирконій, ванадій або ніобій, самовільно відділялися від підкладок, тільки крапля з титаном трималася відносно міцно.

Таким чином, найкращі результати отримані для сплаву нікель-хром-титан, при вмісті якого 15 ат. % в розлаві Ni-54Cr досягається крайовий кут змочування 41°, цього достатньо для проведення операції паяння [1].

Слід зазначити, що рівноважні крайові кути змочування в цих експериментах досягалися дуже швидко, практично при плавленні припою. Також, як і в інших експериментах, в яких ZrO_2 контактував з активними металевими розплавами, відбувалося його потемніння, очевидно внаслідок втрати кисню з формуванням нестехіометричного оксиду.

Оскільки в експериментах по змочуванню розплавом (Ni-54Cr)-15Ti були досягнуті досить низькі крайові кути, цей склад був випробуваний для металізації і паяння ZrO_2-кераміки. Застосовувалися керамічні диски товщиною 5 мм, в операціях паяння з’єднували диски діаметром 20 мм з дисками діаметром 15 мм, для металізації використовували диски 15 мм діаметром. Використано три методики: нанесення припою для металізації і паяння у вигляді суміші порошків нікелю, хрому і титану, просочення титанового порошку в паяльному проміжку розплавом нікель-хром і розтікання розплаву нікель-хром по титановій пластині.

Для першої методики готували суміш порошків нікелю, хрому і гідриду титану, щоб склад відповідав співвідношенню (Ni-54Cr)-15Ti, далі суміш наносили на поверхню кераміки або в паяльний проміжок у вигляді суспензії в етилацетаті, після висушування зразки відпалювали в вакуумі при 1350 °C.

Для другої методики порошок гідриду титану наносили на поверхню керамічного диска або в проміжок між з'єднуваними дисками у вигляді суспензії в етилацетаті, після висушування зразки зважували і на шарі порошку гідриду титану розташовували наважку сплаву Ni-54Cr, що відповідала 15 ат. % титану в припої (у випадку паяння поряд з меншим диском, як показано на рис. 7.4), зразки відпалювали в вакуумі. Гідрид титану при температурі близько 600 °С розкладається на водень і титан, утворюється дуже чистий титановий порошок, який легко просочується металевими розплавами, далі розчиняється в них і діє як активна добавка, що забезпечує адгезію металу до твердого оксиду.

Для третьої методики на поверхні ZrO_2-кераміки розташовували титанову пластину завтовшки 0,2 мм, на ній розміщали наважку сплаву Ni-54Cr з розрахунку 15 ат. % Ti (у випадку паяння — поряд з меншим диском, як показано на рис. 7.4), зразки відпалювали в вакуумі. Після плавлення розплав нікель-хром розтікається по титановій пластині, покриваючи призначену для металізації поверхню або проникаючи в паяльний проміжок, і розчиняє титан, таким чином формується розплав з високу адгезію до ZrO_2.

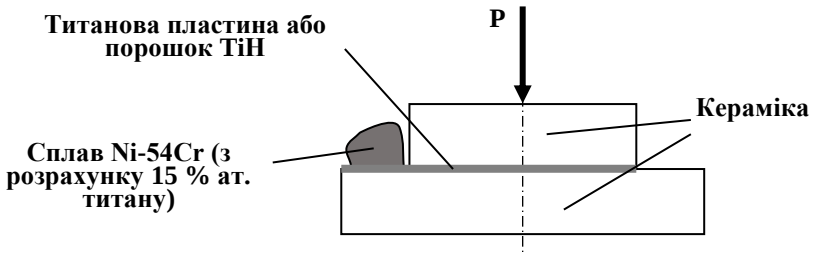


Рис. 7.4. Схема паяння ZrO_2-кераміки припоєм (Ni-54Cr)-15Ti просоченням порошку титану або розтіканням по титановій пластині

Всі три способи дозволили отримати рівномірне металеве покриття на ZrO_2-кераміці. При металізації розтіканням припою по титановій пластині поверхня металевого шару була найбільш чистою (рис. 7.5), ймовірно тому, що в цій методиці не використовуються порошки, які окиснювалися киснем, що достатньо інтенсивно виділяється з ZrO_2 при температурах експериментів.

Рис. 7.5. ZrO_2-кераміка, металізована розтіканням розплаву нікель-хром по титановій пластині

Міцність на зсув з’єднань, паяних з використанням суміші порошків або просоченням склала не більше 40 МПа, ймовірно окиснення порошків киснем з кераміки суттєво погіршило якості спаїв. Однак міцність з’єднань, отриманих за допомогою розтікання припою по титановій пластини склала 86-98 МПа, графік Вейбулла для цих значень міцності представлений на рис. 7.6.

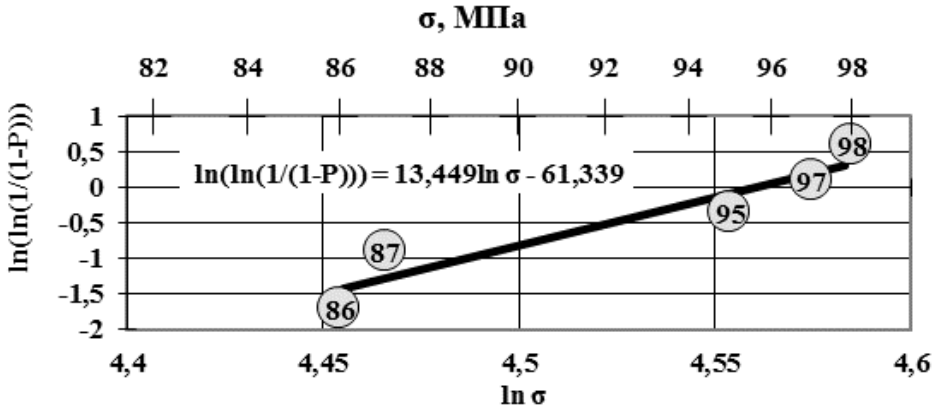


Рис. 7.6. Графік Вейбулла для міцності на зсув з’єднань ZrO_2-кераміки, паяних розтіканням розплаву нікель-хром по титановій пластині

Таким чином, система нікель-хром-титан може бути успішно використана для паяння і металізації матеріалів на основі діоксиду цирконію.

7.2. Паяння ZrO_2-кераміки розплавами, що містять ніобій в якості активної добавки

Хоча добавки ніобію до розплавів нікель-паладій і нікель-хром не забезпечили достатнього змочування діоксиду цирконію через очевидно низьку реакційну здатність ніобію до ZrO_2, саме ця особливість може бути привабливою для створення високотемпературних з'єднань, оскільки передбачає меншу хімічну агресивність і корозійну дію припою, а також відсутність проміжних проміжних фаз, що знижують таку важливу властивість з'єднань, як герметичність [11]. Також ніобій привабливий, як частина з'єднань ZrO_2-кераміки з металом, оскільки має КТР, близький до КТР частково стабілізованого діоксиду цирконію, досить пластичний і тугоплавкий [262]. Також ніобій використовувався для з'єднання Al_2O_3, в [545-547] досліджувалася паяння за допомогою проміжної рідкої фази: на з'єднувані поверхні Al_2O_3-кераміки наносили тонкий шар міді, при нагріванні в контакті з ніобієм розплавлена мідь частково розчиняла його, це сприяло формуванню адгезійного зв'язку. Хоча розплав мідь-ніобій не змочує Al_2O_3, заповнення паяльного проміжку забезпечується високим змочування міддю ніобію. Досягнуто міцність 198-238 МПа. В [548-550] вивчалося твердофазне дифузійне з'єднання ніобію з Al_2O_3 при 1500-1600 °С, зазначено відсутність реакційного шару або його дуже незначна товщина. Тому була розглянута можливість застосування ніобію для з'єднання ZrO_2-кераміки.

В експериментах використовували ZrO_2-$3Y_2O_3$ у вигляді монокристалічних пластинок товщиною 3 мм, відполірованих алмазною пастою 3-2 мкм, і керамічних дисків товщиною 5 мм та діаметром 20 мм.

Як зазначалося, системи нікель-паладій і нікель-хром застосовувалися в якості сплавів-основ через відносно низькі температури плавлення, проте при концентраціях ніобію в потрійних розплавах до 15 ат. % не було досягнуто необхідних для паяння крайових кутів змочування, подальше використання потрійних сплавів стало безглуздим, оскільки зниження температури плавлення

сплавів, що містять ніобій, може бути досягнуто в подвійних системах. Зокрема, на діаграмі стану нікель-ніобій (рис. 3.31 б) присутня евтектика з температурою плавлення 1175 °С і вмістом ніобію 40,5 ат. %. Досліджено змочування цим розплавом монокристалічного ZrO_2 в інтервалі температур від плавлення до 1700 °С, крайовий кут змочування склав близько 65° (рис. 7.7) істотного впливу температури на змочування не спостерігалося.

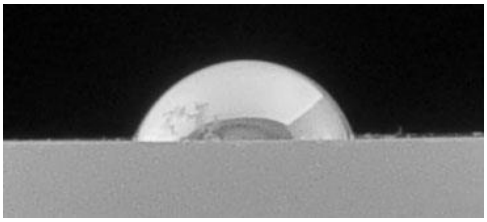


Рис. 7.7. Крапля розплаву Ni-40,5Nb на поверхні монокристалічного ZrO_2, 1400 °С, вакуум

Крім того, досліджувалися розплави Ni-Nb з більшими концентраціями ніобію: наважку нікелю у вигляді пластинки розташували на поверхні монокристалічного ZrO_2, зверху клали наважку ніобію з розрахунку 90 ат. %, по мірі нагрівання у вакуумі після утворення евтектики ніобій розчинявся в розплаві відповідно до діаграми стану, тобто, його концентрація в рідині, що контактує з ZrO_2, росла. Проте, істотного розтікання краплі після появи евтектики не відбулося, крайовий кут змочування змінився незначно навіть при нагріванні до 1700 °С, що відповідає 60 ат. % ніобію в розплаві, і складав близько 64°.

Цих крайових кутів змочування все ще недостатньо для проведення операції паяння, проте при з’єднанні з металевою деталлю заповнення паяльного зазору може бути забезпечено за рахунок високого змочування поверхні металу, як в [545-547]. Однак, бажано забезпечити максимально можливе змочування поверхні обох деталей, тому логічно було використовувати контактно-реактивний метод паяння, коли між тугоплавкими матеріалами розташовується тонкий прошарок, який утворює з одним з

матеріалів легкоплавку рідку фазу, чим і забезпечується паяння. В цьому випадку між керамічним диском і бруском ніобію 5×5×3 мм розташовували пластину нікелю 0,25 мм завтовшки, збірку нагрівали в вакуумі під навантаженням при різних температурах — 1200 1300, 1400 1500 і 1600 °С. Була виміряна міцність з'єднань на зсув, найкращі результати отримані для температури 1400 °С — 117-138 МПа. Руйнування у всіх випадках відбувалося по межі кераміка-метал, поверхню відколу була чистою і гладкою. Графік Вейбулла для цих значень міцності представлений на рис. 7.8.

Поблизу зони контакту кераміки з розплавом формувалася темна область, що свідчить про втрату кисню діоксидом цирконію внаслідок взаємодії на міжфазній межі з металом. Можна зазначити відносно слабке потемніння ZrO_2-кераміки після описаних експериментів в порівнянні з контактом між ZrO_2 і розплавами, що містять титан, ймовірно взаємодія діоксиду цирконію з ніобієм значно менш інтенсивна, ніж з титаном.

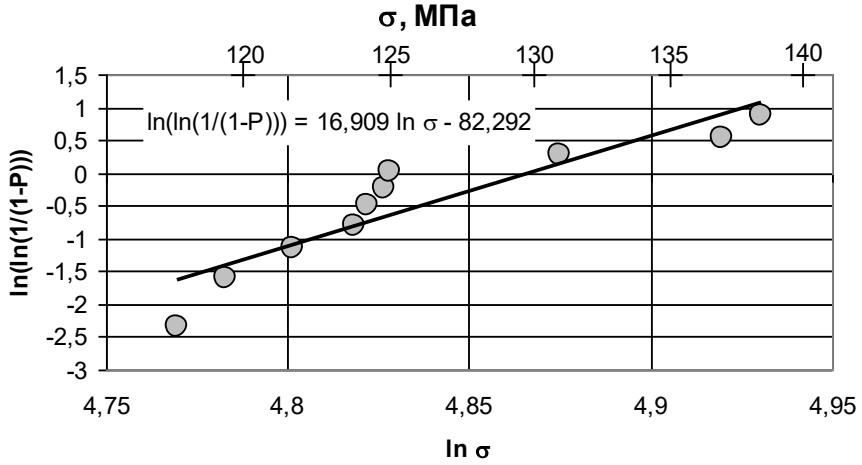
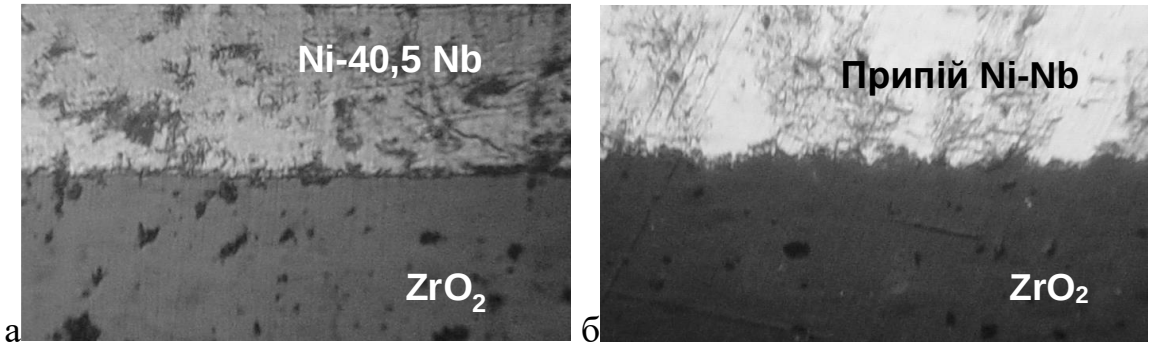


Рис. 7.8. Графік Вейбулла для міцності на зсув з'єднань ніобію і ZrO_2-кераміки, паяних контактно-реактивним способом через нікель, температура паяння 1400 °С

Було виготовлено шліфи краплі Ni-40,5Nb, застиглої на поверхні ZrO_2, а також з'єднання ніобію з ZrO_2-керамікою, паяного контактно-реактивним способом через нікель. На рис. 7.9 представлені мікрофотографії перехідних

областей оксид/метал. Слід зазначити формування тонкого перехідного шару, товстих розвинених реакційних шарів в зоні контакту, які можуть знизити якість з'єднання, не спостерігається.



а б

Рис. 7.9. Мікроструктури перехідних областей оксид/метал ×1000: а — для краплі Ni-40,5Nb, застиглої на поверхні ZrO_2 (1700 ºС, 15 хв, вакуум); б — з'єднання ніобію із ZrO_2-керамікою, паяного контактно-реактивним способом через нікель (1400 ºС, вакуум)

Крапля застиглої на поверхні ZrO_2-кераміки нікель-ниобієвої евтектики була відокремлена від підкладки (руйнування сталося по межі поділу кераміка-метал), підошва краплі і слід від неї на кераміці були досліджені рентгенографічним методом. На підошві краплі виявлені інтерметаліди Ni_3Nb і Ni_6Nb_7, що відповідає діаграмі стану для складу Ni-40,5Nb (рис. 7.10). Тобто, не спостерігається ознак інтенсивної взаємодії ніобію з діоксидом цирконію, ймовірно, кількість продуктів міжфазної реакції, що забезпечує змочування, дуже незначна.

На рис. 7.10 представлена фотографія натурного зразка з'єднання ZrO_2-кераміки з ніобієм, отриманого паянням контактно-реактивним способом через нікель. З'єднання є моделлю деталі електронно-променевого приладу — керамічне кільце, припаяне до металевого диска.

Таким чином, система нікель-ніобій може бути використана для отримання високотемпературних паяних з'єднань ZrO_2-кераміки, при цьому не

відбувається формування рихлих перехідних шарів, які можуть погіршити герметичність спаїв.

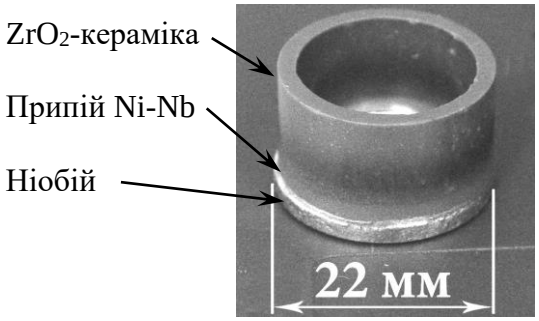


Рис. 7.10. Паяне з’єднання ZrO_2-кераміки з ніобієм, отримане контактно-реактивним способом через нікель

7.3. Металізація та паяння ZrO_2-кераміки за допомогою інтерметаліду Al_3Ti

Недоліком паяних з’єднань і металізаційних покриттів, отриманих за допомогою сплавів, що містять активні добавки, такі, як титан або ніобій, є відносно низька жаростійкість через легке окиснення активних металів. Тому існує потреба використовувати технології, що забезпечують стійкість паяних деталей до високотемпературного окиснення. Висока жаростійкість характерна для сплавів, що містять значну кількість алюмінію завдяки формуванню на їх поверхні захисного шару Al_2O_3 [551], а в системі алюміній-титан (рис. 7.11, за даними [552]) існує інтерметалід Al_3Ti з досить високою температурою плавлення — 1377 °С. Крім того, Al_3Ti характеризується хорошими механічними властивостями, в тому числі високотемпературними [553]. Також важливим є те, що обидва компонента інтерметаліду, і алюміній, і титан, є активними металами з високою спорідненістю до кисню, тобто, цей склад повинен виявляти високу адгезію до оксидних матеріалів, зокрема, на основі діоксиду цирконію. Це відкриває можливість використання Al_3Ti для з’єднання ZrO_2-кераміки.

В експериментах використовувалися монокристали і кераміка з ZrO_2, стабілізованого 3,5% Y_2O_3, поверхня була відполірована алмазним порошком 3-

2 мкм. Для приготування металізаційних сумішей використовувалися алюміній і титан високої чистоти, порошок гідриду титану технічної чистоти.

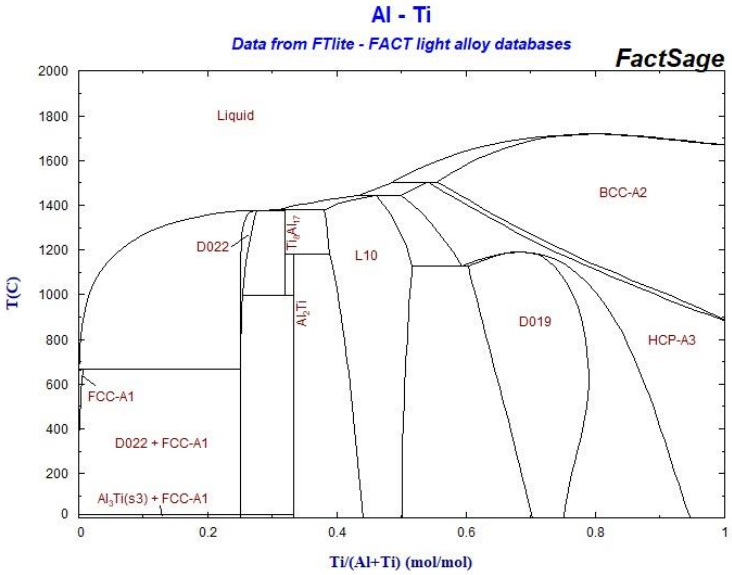


Рис. 7.11. Фазова діаграма стану алюміній-титан [552]

Спочатку були проведені досліди по змочуванню монокристалічних підкладок з ZrO_2 розплавом Al_3Ti в вакуумі, розплав утворювався безпосередньо в процесі експерименту: були приготовані наважки алюмінію і титану з розрахунку Al-25Ti, на поверхні монокристалу розташовували титанову наважку, на ній укладали наважку алюмінію. При температурі близько 800 °С алюміній і титан реагували з утворенням Al_3Ti. Рівноважний крайовий кут змочування після плавлення Al_3Ti і досягнення температури 1400 ºС встановлювався протягом декількох секунд і склав 35º (рис. 7.12), краплі трималися на поверхні кераміки міцно. Таким чином, досягається досить висока адгезія розплаву до підкладки.

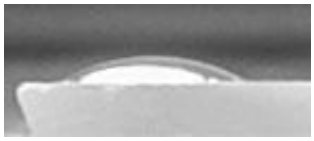


Рис. 7.12. Крапля розплаву Al_3Ti на поверхні ZrO_2-кераміки, 1400 °С

Металізацію проводили методом капілярного просочення: на поверхню ZrO_2-кераміки наносили шар порошку гідриду титану у вигляді суспензії в етилацетаті, зразок відпалювали в вакуумі при 750 ºС, при цьому гідрид титану розкладався з виділенням водню і утворенням дуже чистого титанового порошку. Потім на вкриту титановим порошком поверхню укладали наважку алюмінію і проводили нагрівання у вакуумі. Алюміній при плавленні просочує титан, реагує з ним і формується рихлий пористий Al_3Ti. При подальшому нагріванні до 1377 °С Al_3Ti плавиться і вкриває поверхню кераміки рівним шаром. Товщина покриття склала 0,5 — 0,7 мм. Було отримано рівномірне покриття з високою адгезією до поверхні оксидного матеріалу. Фотографія зразка представлена на рис. 7.13.

Рис. 7.13. Зразок ZrO_2-кераміки, металізований Al_3Ti

Була оцінена жаростійкість металізованих зразків, для цього вони були відпалені на повітрі при 970 ºС протягом 60 хв. Металізована поверхня побілішала, проте товщина оксидної плівки склала не більше 5 мкм (рис. 7.14).

Рис. 7.14. Зразок ZrO_2-кераміки, металізований Al_3Ti, після відпалу при 970 °С протягом 60 хв у повітрі

Відшарування металізаційного шару від поверхні кераміки не відбулося. Також слід зазначити, що ZrO_2-кераміка, яка після металізації у вакуумі мала чорний колір внаслідок втрати кисню, після відпалу на повітрі знову набула білого кольору.

Був виготовлений шліф металізованого зразка після відпалу на повітрі, мікрофотографія шліфа представлена на рис. 7.15.

.

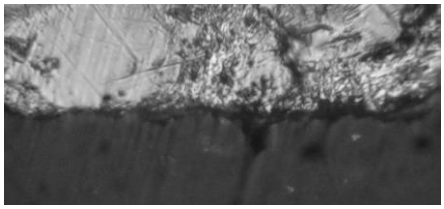


Рис. 7.15. Мікроструктура перехідної зони Al_3Ti/ZrO_2-кераміка для зразка, відпаленого у повітрі (×1000)

На шлифі не помітно формування перехідного шару на межі оксид/метал, також відсутні сліди окиснення металізаційного покриття.

Також було виготовлено паяні з'єднання ZrO_2-кераміки з використанням в якості припою Al_3Ti. Міцність з'єднання на зсув склала близько 80 МПа, руйнування відбувалося повністю по шару припою очевидно через його високу крихкість.

Таким чином застосування Al_3Ti як матеріалу для металізації оксидної кераміки дозволяє виготовити металізовані зразки з підвищеною жаростійкістю. Це відкриває можливість отримання жаростійких паяних з'єднань ZrO_2-кераміки.

РОЗДІЛ 8

ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА ЗМОЧУВАННЯ І КОНТАКТНУ ВЗАЄМОДІЮ ДІОКСИДІВ ЕЛЕМЕНТІВ IVb ГРУПИ (Ti, Zr, Hf) З МЕТАЛЕВИМИ РОЗПЛАВАМИ

Згідно з результатами, отриманими у дослідах по змочвуанню, взаємодія TiO_2 з металевими розплавами переважно відповідає загальним закономірностям явищ при контакті металів з оксидами, тобто вирішальну роль відіграє спорідненість металів до кисню, оскільки реакція на міжфазній межі може забезпечувати змочування у таких системах. У той же час, слід зазначити, що висока спорідненість компонентів розплаву до кисню не гарантує змочування, зокрема Si інтенсивно взаємодіє з TiO_2, але не змочує його внаслідок формування на міжфазній межі легколетючої фази SiO, випаровування якої руйнує контакт та знижує адгезію розплаву до оксиду. Варто також згадати, що це явище є можливим завдяки здатності TiO_2 виділяти кисень з формуванням нестехіометричних фаз аж до утворення нижчих оксидів титану.

Особливістю контакту розплавів, що містять Fe або Co, з TiO_2 є формування оксидного шлаку внаслідок взаємодії з TiO_2 оксидів цих металів — FeO або CoO. У цьому процесі також важливу роль відіграє здатність TiO_2 втрачати кисень, за рахунок якої відбувається окиснення Fe та Co. Можна зазначити аналогію цих процесів з ефектами SMSI, що спостерігаються у мікромасштабах при контакті TiO_2 з перехідними металами у інертному або відновлюваному середовищі. При ефекті SMSI також має місце інтенсивна взаємодія з утворенням TiO_x, при цьому, як і в макромасштабних експериментах по змочуванню, спостерігається окиснення перехідних металів, зокрема Fe, з утворенням Fe^{2+} та TiO_{2-x}, хоча формування власне оксидів перехідних металів не спостерігається, проте має місце перетікання електронів від частинок металу до носія (TiO_2), яке також вважають ефектом SMSI.

Ймовірно, це явище, тобто перетікання електронів, сприяє утворенню оксидів заліза або кобальту (FeO та CoO) і в макромасштабній взаємодії їх з TiO_2-підкладками.

Хоча додавання Ti або Zr до інертних металевих розплавів призводить до дуже істотного покращення змочування ними TiO_2, зокрема, для системи Ag-Cu-Ti отримано $\theta = 7°$, вони взаємодіють з TiO_2 надто інтенсивно, на міжфазній межі формуються розвинуті пухкі перехідні шари з оксидів Ti, які значно знижують міцність контакту, тобто в цьому випадку високий ступінь змочування не забезпечує високу міцність з'єднання. Очевидною причиною є відносно низька хімічна стійкість TiO_2, який при контакті з Ti відновлюється до нижчих оксидів, у той же час Ti з розплаву окиснюється киснем з підкладки до Ti_2O_3 або TiO. Тому для паяння TiO_2-кераміки запропоновано та успішно використано металеві припої, що містять в якості активних добавок V або Nb, які забезпечують достатнє змочування, проте взаємодіють з TiO_2 менш інтенсивно, не утворюючи пухких перехідних шарів. Отже, крім здатності утворювати нестехіометричні фази, на TiO_2 з металами також дуже суттєво впливає здатність титану виявляти валентність, нижчу за IV, тобто утворювати нижчі оксиди Ti_2O_3 та TiO, відновлення до яких спостерігається на міжфазних границях TiO_2 та активного металу.

Змочування TiO_2 розплавами системи Ag-Cu-Zr досягнуто не було, евтектика Cu-Zr змочила TiO_2, проте утворився дуже розвинений, товстий перехідний шар. Очевидно, цирконій окиснився до ZrO_2, який взаємодіяв з TiO_2 з утворенням потрійних сполук, таких, як $ZrTiO_4$ з низькою адгезією до металу. Тобто на контактні процеси, як і у випадку заліза, та кобальту, вплинула взаємодія окисненого металу з TiO_2.

В цілому, хоча формування нестехіометричних фаз відіграє певну роль, взаємодія TiO_2 з металами обмежується міжфазними поверхнями, тобто TiO_2 виявляє себе скоріше, як «традиційний» оксид.

Для HfO_2 також спостерігається кореляція між змочуванням та спорідненістю металу до кисню. Як і у випадку TiO_2, Si не змочує HfO_2

внаслідок формування летючого SiO. Крім того, також спостерігалася взаємодія з розплавом Fe: його окиснення та дифузія утвореного Fe^{3+} вглиб HfO_2. При змочуванні HfO_2 активними металами (Al, Ti, Zr, V**)** спостерігалося його потемніння, очевидно внаслідок втрати кисню з утворенням нестехіометричної фази (HfO_{2-x}). У контакті з благородними металами (Pt та Pd), незважаючи на високі температури експериментів, при яких HfO_2 має втрачати кисень та формувати темні фази, потемніння не спостерігалося, а у випадку Pt навіть мав місце зворотний до взаємодії з активними металами ефект: хоча підкладка темніє, оскільки втрачає кисень при нагріванні до температури експерименту у вакуумі, поблизу контакту з металом залишається світлою, у той час, як при взаємодії з активними металевими розплавами утворювалася темна область безпосередньо поблизу контакту HfO_2 з металом. Ці явища пояснені взаємодією благородних металів з «надлишковим» Hf твердого оксиду, аналогічні ефекти є характерними і для ZrO_2. Слід вказати, що для інших інертних металів (Au, Cu, Sn) подібних ефектів не спостерігалося, ймовірно тому, що температура експериментів була надто низька для значної втрати кисню оксидом гафнію та формування фази з високим ступенем нестехіометрії. Це підтверджується дослідами по змочуванню ZrO_2 розплавом Pd, в яких при збільшенні часу витримки ефект збереження стехіометрії оксиду зменшувався (монокристалічні підкладки після експериментів з довгою витримкою набували темного кольору), ймовірно через окиснення раніше розчиненого Pd киснем з підкладки при охолодженні, коли рухливість аніонів у ZrO_2 надто низька для інтенсивного виділення кисню у вакуум. Таким чином, можливість втрати кисню з утворенням нестехіометричних фаз відіграє істотну роль у взаємодії HfO_2 з металами, як і у випадках TiO_2 та ZrO_2.

Взаємодія активних металів, зокрема Ti, з киснем, що виділявся з HfO_2, дозволила досягнути низьких значень θ: 22° для Ag-Cu-Ti, 30° для Cu-Sn-Pb-Ti, ці сплави були використані в якості припоїв при отриманні паяних з’єднань HfO_2-кераміки. Адгезія та міцність з’єднань забезпечувалися адсорбцією Ti з утворенням перехідного оксидного шару, при цьому у розплаві розчиняється

лише кисень з твердого оксиду, розчинення Hf, а отже й руйнування кераміки не спостерігалося, що може бути важливим з технологічної точки зору.

Розповсюдження області з дефіцитом кисню в об'ємі HfO_2-кераміки при контакті з активним металевим розплавом відбувається за параболічним законом, аналогічно до ZrO_2, хоча швидкість розповсюдження сильніше залежить від температури: при 900 °C межа темної області в об'ємі HfO_2-кераміки переміщається значно повільніше, ніж в ZrO_2-кераміці, а при 1000 °C дещо швидше. Ці дані, а також результати розрахунків коефіцієнтів дифузії відповідають літературним даним щодо рухливості аніонів у досліджуваних оксидах та підтверджують, що потемніння і дефіцит кисню забезпечуються формуванням фарбен-центрів у структурі оксиду, а отже вказують на суттєву роль стехіометрії у контактній взаємодії ZrO_2 та HfO_2 з металами. Важливим спостереженням є те, що активний метал (розплав Cu-27Ti) розтікався по поверхнях досліджуваних керамічних зразків не одразу, а після набуття ними гранично темного кольору, тобто при високому ступені нестехіометрії. В рамках загальноприйнятої теорії пояснення цього спостереження полягає в тому, що при низькому ступені нестехіометрії ZrO_2 або її відсутності адсорбований на міжфазній поверхні Ti окиснюється киснем підкладки з утворенням вищих оксидів титану (TiO_2, Ti_2O_3), адгезія металу до яких відносно низька, і лише коли потік кисню з підкладки у метал уповільнюється на міжфазній поверхні утворюються металоподібні фази (Ti, TiO), які формують перехідний шар з високою адгезією як до металу, так і до твердого оксиду.

При докладному дослідженні контакту HfO_2 та ZrO_2 з розплавами Pt спостерігалося розтікання металу по поверхнях оксидів, більше того, мало місце дуже незвичайне явище: зі зменшенням розміру крапель швидкість розтікання підвищувалася, хоча згідно загальноприйнятої теорії, неодноразово підтвердженої експериментами, за інших рівних умов крайовий кут змочування рідиною твердої поверхні не залежить від об'єму рідини. Також важливим є спостереження, що перехідні шари на міжфазних межах були товщими для

менших крапель при одному й тому самому часі витримки. З урахуванням збереження білого кольору підкладок після дослідів, а також утворення реакційних шарів на міжфазних межах, що є явною ознакою хімічної взаємодії, ці ефекти пояснені саме розчиненням в Pt з підкладок «надлишкових», тобто утворених завдяки дефіциту кисню, активних компонентів Hf та Zr: при нагріванні у вакуумі оксиди втрачають кисень, а «надлишкові» Hf та Zr розчиняються у платині, тобто змінюється склад розплаву. Зі зміною складу фаз змінюються і її властивості, в тому числі поверхневі, зокрема розчинення активних компонентів, таких як Hf та Zr сприяє змочуванню металом твердих неметалевих поверхонь. Щодо впливу розміру краплі на швидкість розтікання, то він може бути поясненим з чисто геометричних міркувань: об’єм сферичної краплі пропорційний кубу її радіусу, в той час, як площа контакту краплі та підкладки пропорційна квадрату радіусу краплі, таким чином при однаковій швидкості розчинення (потоку) у краплях більшого об’єму концентрація розчинених компонентів зростатиме повільніше, тому в цих експериментах краплі платини повільніше розтікалися по поверхнях ZrO_2 та HfO_2. Також, як було встановлено, загальний процес у системі лімітується швидкістю відтоку кисню з підкладок, отже, якщо весь утворений «надлишковий» цирконій розчинявся у платині, його концентрація у менших краплях зростала швидше. Отже, у будь-якому випадку, криві розтікання відповідають концентраційним кривим, а менші краплі розтікаються швидше, оскільки в них швидше зростає концентрація Hf або Zr.

Важливо зазначити, що результати для HfO_2 та ZrO_2 у цих дослідах дуже близькі, на графіках залежності крайового кута змочування від ваги краплі точки для двох оксидів добре вкладаються на одній кривій. Враховуючи, що при температурі експерименту рухливість аніонів, а отже й швидкість втрати кисню, для обох оксидів близькі, можна зробити висновок, що контактні процеси аналогічні.

Припущення, що розтікаття платини по ZrO_2 та HfO_2 у вакуумі лімітується саме швидкістю виділення кисню з підкладок, було підтверджено

спеціальним дослідом: коли на одній ZrO_2-підкладці розташували краплі Ti та Pt, тобто відтік кисню був прискорений за рахунок взаємодії з активним металом, розтікання Pt також значно прискорилося.

Взаємодія HfO_2 або ZrO_2 з активним та інертним розплавами одночасно була досліджена і для інших систем, для чого використовувалася схема «сендвіч», в якій тонка пластина з досліджуваного керамічного матеріалу розташовувалася між краплею інертного розплаву та активним металевим розплавом (Cu-Ti або Ni-Ti), подібна збірка забезпечує високу ступінь дефіциту кисню в оксиді на контактній межі з інертним металевим розплавом. Підтверджено, що контакт з активним металом також сприяє розтіканню інертного металу по оксидних підкладках, має місце перехід від незмочування до змочування. Спостерігалося значне розчинення підкладок у інертних розплавах, точніше у тих що були інертними до досліду, а після експериментів з нікелем виявлено формування інтерметаліду системи Ni-Zr, це підтверджує, що підвищення адгезії нікелю та інших інертних розплавів до підкладок з ZrO_2 або HfO_2 відбувалося за рахунок розчинення «надлишкових» Hf або Zr після інтенсивної втрати кисню підкладками внаслідок взаємодії за активним розплавом. Висока ймовірність цих процесів підтверджена термодинамічними розрахунками. Також значний вплив на змочування справляє спорідненість інертного металу до гафнію або цирконію, зокрема Cu розтікається по нестехіометричному ZrO_2 до $\theta = 40°$ за 30 хв, а Ge, який здатний утворювати з Zr стійкі інтерметаліди, до $\theta = 25°$ за 5 хв. Існують інші роботи, в яких вивчався вплив стехіометрії ZrO_2 на змочування металами, проте, хоча θ на нестехіометричному ZrO_2 були дещо нижчі, ніж на нестехіометричному, переходу від незмочування до змочування не спостерігалося. Різниця з результатами, отриманими в цій роботі, може бути пояснена тим, що в попередніх роботах нестехіометричний оксид отримували до досліду, постійний відтік кисню під час власне експериментів по змочуванню не забезпечувався, отже на початковій стадії експериментів «надлишковий» цирконії розчинявся, і стехіометрія оксиду відновлювалася, таким чином

розплав контактував вже зі стехіометричним ZrO_2, а концентрація Zr в розплаві була занадто низька, щоб забезпечити змочування.

Варто вказати на певне протиріччя отриманих даних та теорії, згідно якої адгезія при контакті оксидів з металевими розплавами забезпечується формуванням перехідних шарів, зокрема адсорбцією активних компонентів розплавів, таких як Ti або Zr з утворенням на міжфазній межі оксидних прошарків, які виявляють адгезію і до металу, і до оксиду, оскільки у експериментах з одночасним контактом інертного та активного металів з HfO_2 або ZrO_2 інертні розплави контактують з оксидами, які, внаслідок взаємодії з активними розплавами, вже втратили максимально можливу кількість кисню, отже підкладки вже не можуть постачати кисень для формування оксидних перехідних шарів, принаймні в достатній кількості. Крім того, інертні розплави від початку не містять активних компонентів, що забезпечували б адгезію за рахунок адсорбції на міжфазній поверхні та утворення перехідних оксидних шарів. Отже, можливо, що адгезія інертних розплавів до нестехіометричних оксидів HfO_{2-x} та ZrO_{2-x} відпочатку висока за рахунок прямої взаємодії з катіонами гафнію або цирконію, якій не заважає присутність кисню внаслідок його дефіциту. Аналогічний процес може відбуватися при змочуванні цих оксидів активними металами, зокрема такими, що містять активні компоненти, (такйі як титан або цирконій): розтікання починається після досягнення підкладкою високого ступеню нестехіометрії внаслідок взаємодії за активними компонентами розплаву, що підвищує ймовірність прямої взаємодії металів з катіонами оксидів. Це припущення дещо суперечить даним, отриманим для контакту HfO_2 та ZrO_2 з розплавами платини, де швидкість розтікання залежала від розміру крапель внаслідок того, що Hf або Zr розчинялися у металевому розплаві, і для менших крапель швидкість зростання концентрації активних компонентів була вищою. Проте варто ще раз згадати, що взаємодія металевих розплавів з «надлишковими» гафнієм або цирконієм призводить до відновлення стехіометрії оксидів і, відповідно зниження ймовірності взаємодії з катіонами, а отже й швидкості розтікання, у той самий час активні компоненти в складі

металевих розплавів взаємодіють з киснем підкладок, поглинаючи його, і сприяють, таким чином, збереженню високого ступеню дефіциту кисню у HfO_{2-x} та ZrO_{2-x}. Отже, присутність у металевих розплавах активних компонентів сприяє змочуванню ними HfO_2 та ZrO_2, але не лише і не завжди за рахунок адсорбції та утворення перехідних шарів, а також завдяки забезпеченню високого ступеню нестехіометрії твердих оксидів.

Хоча адсорбція активних компонентів на поверхні твердих оксидів з окисненням та утворенням перехідних шарів все ж відбувається і може впливати на міцність контактів після охолодження, тому, можливо, змочуванню у досліджуваних системах сприяють обидва процеси: і поглинання розплавом кисню з підкладок, завдяки чому твердий оксид стає нестехіометичним та виявляє адгезію до металів, і адсорбція активних компонентів на міжфазних межах з формуванням перехідних шарів.

У дослідах з відпалом у вакуумі тонких плівок, нанесених на ZrO_2 різної стехіометрії, також спостерігався вплив дефіциту кисню, зокрема, на стехіометричному ZrO_2 після відпалу у вакуумі плівки Pt, Pd, Ni, Cu фрагментують, а на нестехіометричному плівки Pt, Pd, Ni зберігають відносну суцільність, проте помітно, що, принаймні, на окремих ділянках вони являють собою інші фази, які є, очевидно, продуктами взаємодії з «надлишковим» Zr. Особливо цікавим є результат для плівки Cu на нестехіометричному ZrO_2: коли після відпалу на поверхні зразка спостерігалися різні області, на одних плівка фрагментувала, на інших зберегла суцільність. Це явище поясненюється в рамках вже отриманих даних щодо контакту металів з нестехіометричним ZrO_2: при нагріванні у вакуумі плівка взаємодіє з «надлишковим» Zr, отже стехіометрія підкладки відновлюється, а оскільки температура відпалу Cu була відносно невисока, рухливість аніонів також залишалася низькою, тому дифузійне вирівнювання вмісту кисню в об’ємі підкладки відбувалося повільно. Отже на прилеглих ділянках плівка контактувала вже зі стехіометричним ZrO_2 і, відповідно, фрагментувала. Це ще раз підтверджує

припущення, що стехіометричний ZrO_2 є інертним до металів, а нестехіометричний — активним.

Взаємодія у досліджуваних системах може супроводжуватися електричними явищами, зокрема, при одночасному контакті активного та інертного металевих розплавів з ZrO_2 зразок являє собою електрохімічну комірку, в якій ZrO_2 це твердий електроліт, що забезпечує процеси окиснення активного металу киснем з ZrO_2 та розчинення «надлишкового» Zr в інертному металі, тобто відновлення. І дійсно, при дослідженні зразків, в яких з ZrO_2-керамікою одночасно контактували розплави Cu та Cu-Ti, виявлено, що між цими металами виникає різниця потенціалів. ЕРС, що виникає, залежить від кількості металу.

Досліджено також протилежний ефект: пропускання струму крізь контактні границі між металевим розплавом та ZrO_2, TiO_2 або HfO_2, встановлено, що струм дуже істотно впливає на змочування. Якщо крапля розташована між двома керамічними пластинами, обидві змочуються до повного розтікання ($\theta = 0°$), оскільки в катодній пластини відбувається рух аніонів O^{2-} від контакту з розплавом, в результаті оксид поблизу міжфазної поверхні збіднюється киснем, і змочування покращується за рахунок розчинення «надлишкових» Zr, Ti або Hf. Якщо крапля розташована між керамічною та молібденовою пластинами, θ залежить від полярності: коли кераміка є катодом, у металі розчиняються Zr, Ti або Hf, що призводить до розтікання розплаву, коли ж анодом, то кисень, який теж покращує змочування, але менше через низьку розчинність у інертних металах у вакуумі. Також змочування покращується зі зростанням сили струму, температури, спорідненості металу до компонентів підкладки. Фактично має місце електроліз твердих оксидів з розчиненням продуктів розкладу у металі, що й впливає на контактні процеси. Головну роль відіграє висока рухливість аніонів O^{2-} у досліджуваних оксидах, яка забезпечує, по-перше, саму можливість пропускання струму крізь міжфазні межі, по-друге утворення нестехіометричних фаз, а отже й розчинення активних компонентів з оксидів у

металі, що сприяє змочуванню. Вплив струму на змочування достатній для паяння ZrO_2-кераміки інертними металами, хоча краще використовувати більш високотемпературні припої, щоб забезпечити достатньо швидке їх розтікання по оксидах.

Таким чином, можливість формування нестехіометричних фаз відіграє важливу роль у процесах контактної взаємодії металів з HfO_2 та ZrO_2. Особливо варто зазначити, що змочування досягається у всіх випадках для нестехіометричних HfO_2 або ZrO_2, незалежно від того, є метал активним чи інертним, бо навіть у контакті з активним металевим розплавом стехіометричного оксиду спочатку відбувається дестехіометризація оксиду підкладки до високого ступеня, а потім розтікання розплаву. Особливістю TiO_2 є те, що Ti характеризується різними ступенями окиснення, отже нестехіометричні фази TiO_{2-x} є не структурами з дефіцитом кисню і, відповідно, «надлишком» Ti, а, скоріше, сумішами оксидів з різними зарядами катіонів. У нестехіометричних HfO_2 та ZrO_2 катіони зберігають заряд +4, електронейтральність кристалів досягається завдяки формуванню фарбен-центрів. Тому при контакті з активним металевим розплавом у HfO_2 та ZrO_2 відбувається формування та розширення зони з дефіцитом кисню, а TiO_2 відновлюється до нижчих оксидів. У той же час, рухливість аніонів у TiO_2 та можливість втрати ним кисню все ж відіграє істотну роль при взаємодії з розплавами, що містять Fe або Co, а також забезпечує високотемпературну електропровідність і змочування при пропусканні струму крізь міжфазні межі TiO_2 з металевими розплавами. Змочування покращується за рахунок розчинення у металі кисню або титану, у цьому TiO_2 аналогічний до HfO_2 або ZrO_2.

З отриманих даних можна зробити висновок, що рухливість аніонів відіграє значну роль при взаємодії ZrO_2 та HfO_2 з металами у вакуумі, оскільки у міжфазних реакціях беруть участь не лише поверхня, а й об’єм твердого оксиду: при контакті з активними металами твердий оксид збіднюється киснем, утворюючи ZrO_{2-x} та HfO_{2-x}, що забезпечується дифузією аніонів до міжфазної

поверхні; при контакті ZrO_{2-x} та HfO_{2-x} з розплавом інертного металу «надлишкові» Zr або Hf розчиняються в ньому, і стехіометрія твердого оксиду відновлюється теж у об'ємі підкладки, оскільки завдяки рухливості аніонів їх концентрація вирівнюється. Тому не менш важливою є спорідненість контактуючого металу до Hf або Zr, що особливо помітно у дослідах за схемою «сендвіч», де різні метали по-різному змочують ZrO_{2-x} та HfO_{2-x}. Більше того, активні метали теж змочують ZrO_2 та HfO_2 після досягнення певного ступеня нестехіометрії, тобто, як вже було зазначено, роль активних компонентів розплаву полягає в тому, щоб поглинути кисень, забезпечивши високий рівень його дефіциту в підкладці. Отже, в будь-якому разі, змочуються нестехіометричні фази ZrO_{2-x} та HfO_{2-x}, якщо ж їх стехіометрія відновлюється, адгезія знижується. Це помітно у дослідах з одночасним контактом активної та інертної крапель з ZrO_2, де внаслідок постійного розчинення «надлишкового» Zr стехіометрія оксиду підкладки теж постійно відновлюється і крапля активного металу не розтікається. Також необхідно згадати систему Cu-Ge/ZrO_2/Cu-Ga-Ti, де інертний розплав поглинав «надлишковий» Zr швидше, ніж активний розплав кисень, в результаті розплав Cu-Ge не розтікався, хоча в експериментах за схемою «сендвіч» виявляв найбільшу адгезію. Також при відпалі тонких плівок Cu на ZrO_{2-x} покриття зберігало суцільнсть, реагуючи з «надлишковим» Zr, в результаті стехіометрія ZrO_2 на сусідніх ділянках поверхні відновлювалася і плівка фрагментувала, оскільки не виявляла адгезії до стехіометричного оксиду. Вміст кисню в підкладці не усереднювався через відносно низьку температуру, що підкреслює важливу роль рухливості аніонів.

Отже дефіцит кисню в оксидах цирконію та гафнію суттєво сприяє змочуванню їх металами у вакуумі, хоча досягнутий він може бути не лише введенням активного компоненту безпосередньо в розплав, а й контактом твердого оксиду з двома реагентами, один з яких поглинає кисень, відпалом у вакуумі, пропусканням струму (яке теж можливе завдяки рухливості аніонів).

Проте не варто вважати, що нестехіометрія підкладок є необхідною умовою змочування HfO_2 та ZrO_2: у експериментах на повітрі, коли фази з

дефіцитом кисню у HfO_2, ZrO_2 та TiO_2 формуватися не можуть, на змочування впливають інші фактор, такі, як адсорбція активних компонентів розплаву та взаємодія оксид-оксид. Зокрема для системи Ag-Cu-O адгезії металевого розплаву до твердого оксиду сприяє адсорбція CuO, тобто вирішальне значення має спорідненість компонентів розплаву до кисню. В той же час, висока рухливість аніонів, яка сприяє утворенню нестехіометричних фаз досліджуваних оксидів у вакуумі, у повітряному середовищі забезпечує високу електропровідність оксидів, що дозволило дослідити вплив пропускання струму крізь міжфазні межі на змочування TiO_2, ZrO_2 та HfO_2 розплавами системи Ag-Cu-O. Зокрема, при пропусканні струму змочування катодів з HfO_2 або ZrO_2 погіршується через електроліз адсорбованого на них CuO. Щодо взаємодії оксид-оксид, то, наприклад CuO реагує з оксидом-стабілізатором Y_2O_3 в ZrO_2, в результаті шар адсорбованого CuO має острівкову структуру і змочування ZrO_2 погіршується у порівнянні з HfO_2. А експериментах з TiO_2 відбувалася взаємодія CuO з підкладкою з утворенням шлаку — евтектичної рідини системи $CuO\text{-}TiO_2$, при пропусканні струму крізь міжфазну межу цієї контактної пари нагрівання зразка призводило до розчинення додаткового TiO_2 в шлаку і, як результат, зниження змочування, на відміну від HfO_2 та ZrO_2, для яких змочування при нагріванні покращувалося. Варто зазначити швидке розтікання розплавів Ag-Cu-O по досліджуваних твердих оксидах, що відкриває можливість прискореного паяння кераміки, зокрема до металів, таким способом були отримані відносно міцні з’єднання ZrO_2 з ніобієм.

При контакті ZrO_2 високотемпературними розплавами системи Ni-Cr-Ti також відіграла роль нестехіометрія оксиду: коли Ti вводили у вигляді порошків, якість з’єднань або покриттів була низька через окиснення титанового порошку, не дивлячись на те, що він вводився у вигляді TiH, який розкладається при 600-700 °C з утворенням високочистого Ti. Очевидно, кисню, який віділявся з ZrO_2 при температурах паяння, виявлялося достатньо, щоб забруднити титановий порошок, тим більше, що він був нанесений безпосередньо на поверхню ZrO_2. Тому введення Ti у вигляді пластини

дозволили значно покращити якість покриттів та з'єднань. Інтенсивне окиснення титану киснем з ZrO_2 при паянні у вакуумі призводить до утворення розвинутих перехідних шарів, які істотно знижують герметичність паяних з'єднань, отже варто зазначити, що в якості активної добавки при отриманні високотемпературних паяних з'єднань можна використовувати не лише Ti, а й інші метали, зокрема Nb, хімічна активність якого нижча, тому розвинутих перехідних шарів не утворюється. Отже в даному випадку зниження хімічної активності припою є перевагою. Крім того, проблему розвинутих перехідних шарів можна вирішити навпаки, підвищуючи активність припоїв, оскільки високий вміст компонентів зі значною спорідненістю до кисню сприяє розкисленню металевого розплаву. Так, використання для з'єднання ZrO_2 з металами складів припоїв з високим вмістом Al, зокрема інтерметалічної сполуки $TiAl_3$ дозволяє отримати жаростійкі металеві покриття за рахунок утворення на міжфазній межі та поверхні покриття Al_2O_3, який забезпечує адгезію та захищає покриття від окиснення.

Ці ефекти повинні бути враховані в розробках технологій паяння та металізації. Прискорення виділення кисню з ZrO_2 з температурою потрібно брати до уваги при паянні ZrO_2 тугоплавкими припоями, оскільки вони можуть занадто окислитись до плавлення. Підвищення рухливості аніонів при нагріванні збільшує електропровідність, що дозволяє паяти ZrO_2-кераміку до металу пропусканням струму. Через високу рухливість аніонів Ti у складі тугоплавких припоїв надто активно реагує з ZrO_2 та HfO_2, тому для підвищення герметичності з'єднань варто використовувати менш агресивну активно добавку, таку як Nb.

Через низьку хімічну стійкість TiO_2 та його схильність відновлюватися до нижчих оксидів, стандартні припої не підходять для паяння TiO_2-кераміки, оскільки на контактній границі утворюються пухкі перехідні шари. Тому також варто замінити титан на менш агресивні ніобій або ванадій.

Щодо змочування ZrO_2 та HfO_2 розплавами системи Ag-Cu-O в окислювальному середовищі, то варто зазначити, що змочування

забезпечується адсорбцією CuO, а оскільки адгезійний зв’язок між оксидами утворюється швидко, з’являється можливість прискореного паяння кераміки до металу на повітрі.

Отже, хоча TiO_2, ZrO_2 та HfO_2 переважно взаємодіють з металами аналогічно до інших оксидів, через рухливість аніонів та можливість утворення нестехіометричних фаз виявляються певні особливості високотемпературних контактних процесів в цих системах, які створюють складності і, в той же час, відкривають нові можливості при розробці технологій з’єднання.

ВИСНОВКИ

1. На основі систематичних досліджень контактної взаємодії TiO_2 та HfO_2 розплавами чистих металів підтверджено кореляцію між спорідненістю металів до кисню та крайовими кутами змочування. Виявлено, що розплави Fe та Co при контакті з TiO_2 реагують з киснем з підкладки та утворюють оксиди, які при температурі їх плавлення взаємодіють з TiO_2 та формують оксидну рідку фазу (шлак). При контакті розплаву Fe з HfO_2 метал також окиснюється та дифундує вглиб підкладки. Виявлено, що при контакті розплавів Pt і Pd з нестехіометричним оксидом HfO_{2-x} (який утворювався після втрати кисню при нагріванні у вакуумі) відбувалося розчинення «надлишкового» Hf, що призводило до відновлення стехіометрії HfO_2.
2. Вперше досліджено змочування TiO_2 розплавами, що містять активні компоненти (Ti, Zr, V або Nb). Досягнуто задовільне змочування за рахунок міжфазних реакцій з окисненням активного компоненту та відновленням TiO_2, хоча для систем з Ti або Zr взаємодія розплаву з підкладкою була надто інтенсивною і призводила до формування розвинутих, пухких перехідних шарів.
3. Вперше досліджено змочування HfO_2-кераміки стандартними припоями на основі систем Ag-Cu-Ti та Cu-Sn-Pb-Ti. Отримано $\theta \sim 20°$, мікроструктурні дослідження підтвердили роль адсорбції Ti в забезпеченні адгезії Ag-Cu-Ti до HfO_2, спостерігалося розшарування розплаву. Пухкі перехідні шари не утворювалися.
4. Показано, що розповсюдження зони з дефіцитом кисню в об’ємі HfO_2-кераміки при контакті з активними металевими розплавами відбувається подібно до ZrO_2-кераміки. Підтверджено дифузійну природу процесу. Для HfO_2 залежність від температури виражена сильніше, ніж для ZrO_2, що пояснено різницею катіонних мас.
5. Вперше докладно вивчено взаємодію розплаву Pt з HfO_2 у вакуумі. Виявлено розтікання крапель Pt при тривалій витримці внаслідок розчинення у розплаві «надлишкового» Hf з HfO_{2-x}. Швидкість розтікання

зворотно залежить від розміру краплі, адже концентрація Hf у менших краплях Pt зростає швидше. Аналогічні процеси характерні і для ZrO_2. Вплив втрати кисню ZrO_2 та HfO_2 на змочування було підтверджено для ряду інертних розплавів (Pt, Cu, Ni, Ge, Si, Cu-17,5Ga, Cu-20Ge, Cu-20Ni та ін). Це явище вивчено на зразках спеціально розробленої конструкції: активний розплав / ZrO_2 або HfO_2 / інертний розплав, в яких постійний відтік кисню з підкладки забезпечується контактом з активним металевим розплавом, а розплави інертних металів інтенсивно змочують нестехіометричні оксиди внаслідок взаємодії з «надлишковими» Zr або Hf.

6. Показано суттєвий вплив стехіометрії ZrO_2 на морфологію нанесених на його поверхню тонких плівок Pt, Pd, Ni, Cu після нагрівання в вакуумі. На стехіометричному ZrO_2 тонкі плівки фрагментують, на нестехіометричному реагують з «надлишковим» Zr підкладки, утворюючи нові фази.
7. Досліджено електрохімічні явища в системах, що містять метал та ZrO_2, TiO_2 або HfO_2. Виявлено, що в системі Cu/ZrO_2/Cu-Ti виникає різниця потенціалів між металами, оскільки ця система являє собою електрохімічну комірку, в якій іонний провідник розділяє окиснювальну і відновну реакції: титан окиснюється киснем з ZrO_2, а «надлишковий» Zr з ZrO_{2-x} розчиняється у Cu (при цьому Zr^{4+} відновлюється до Zr^0). Показано, що пропускання постійного електричного струму крізь міжфазні границі в системах ZrO_2/Cu/ZrO_2, ZrO_2/Cu/Mo, ZrO_2/Cu-Ga/ZrO_2, ZrO_2/Ni/ZrO_2, ZrO_2/Ni-Cr/ZrO_2, TiO_2/Cu/TiO_2, TiO_2/Cu/Mo, HfO_2/Cu/HfO_2, HfO_2/Ni/HfO_2, HfO_2/Ni-Cr/HfO_2. значно впливає на змочування TiO_2, ZrO_2 і HfO_2 металевими розплавами. На процес впливають температура, сила струму і, при розташуванні краплі металу між молібденовою і керамічної пластинами, полярність підключення.
8. Докладно вивчено змочування HfO_2-, ZrO_2-, TiO_2-кераміки розплавами системи Ag-Cu-O у повітрі. Показано, що суттєву роль відіграє адсорбція CuO на поверхні твердого оксиду. Якщо ж адсорбований шар руйнується (внаслідок взаємодії з підкладкою або електролізу), адгезія знижується.

9. Отримано паяні з’єднання: TiO_2-кераміка/TiO_2-кераміка (припої систем Ni-Nb, Ni-V, Cu-Ni-Nb або Cu-Ni-V, міцність на зсув ~105 МПа); TiO_2-кераміка/Nb (припій системи Ni-Nb, ~90 МПа); HfO_2-кераміка/HfO_2-кераміка (~300 МПа) та HfO_2-кераміка/сталь (~145 МПа), припої на основі систем Ag-Cu-Ti та Cu-Sn-Pb-Ti. Доведено можливість паяння ZrO_2-кераміки за допомогою розплаву Ag-Cu-O у повітрі до металів, з’єднання отримані з ніобієм (~40 МПа). Для паяння ZrO_2-кераміки до молібдену і жаростійкої сталі успішно використано пропускання струму. Досліджено отримання високотемпературних з’єднань ZrO_2-кераміки: розроблено методи металізації та паяння ZrO_2 розплавами системи Ni-Cr-Ti; контактно-реактивного паяння до Nb через Ni; металізації за допомогою $TiAl_3$.

ЛІТЕРАТУРА

ЛІТЕРАТУРА

1. Найдич, Ю.В. (1972) *Контактные явления в металлических расплавах*. Киев: Наукова думка.
2. Еременко, В.И. (1965). Исследование поверхностных и контактных явлений в металлических системах и их технологическое применение. *Порошковая металлургия*, 3, 42-57.
3. Еременко, В.Н., (1960). Найдич, Ю.В., Носович, Ю.В. Поверхностная активность кислорода в сплавах медь-кислород. *Журнал физической химии*, 5, 1018-1020.
4. Aksay, I.A., Hoge, C.E., Pask, J.A. (1974) Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium condition. *J. Phys. Chem*, 78(12), 1178-1183. doi:10.1021/j100605a009’
5. Nicholas, M. (1974) Physical aspect of liquid metal – ceramic interaction. *Ingenierus blad*, 43(5), 139-143.
6. Найдич, Ю.В. (1972) *О термодинамических и физико-химических закономерностях явлений смачиваемости твердых тел жидкими металлами. В кн.: смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел*. Киев: Наукова думка, С. 7-12.
7. Сумм, Б.Д., Горюнов, Ю.В. (1976) *Физико-химические основы смачивания и растекания*. Москва: Химия.
8. Фрумина, Н.И. (1985) *Смачивание и контактное взаимодействие металлических расплавов с оксидами редкоземельных элементов, оксидом алюминия и монокристаллическими материалами на их основе* (Автореферат диссертации на соискание степени кандидата химических наук). Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев.
9. Найдич, Ю.В., Журавлев, В.С., Дубок, В.А., Фрумина, Н.И. (1980) Смачивание окислов редкоземельных элементов и иттрия титансодержащими расплавами. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 6, 39-42.
10. Rhee, S.K. (1971) Wetting ceramic by liquid metals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54(7), 332-334. doi:10.1111/j.1151-2916.1971.tb12307.x
11. Коганицкая, Е.В. (1959) Спаи керамики с активными металлами. *Электроника*, 4, 86-93.
12. Harding, F.L., Rossington, D.R. (1970) Wetting of ceramic oxides by molten metals under ultrahigh vacuum. *J. Amer. Ceram. Soc*., 53(2), 87-90. doi:10.1111/j.1151-2916.1970.tb12016.x
13. Stending, R., Nicholas, M. (1978) The wetting of aluminia and vitreous carbon by copper-tin-titanium alloys. *J. Mater. Sci*. —. — 13(7), 1509-1514. doi:10.1007/BF00553207
14. Туторская, Н.Н., Юшкина, Е.Т. (1975) Влияние титана на растекание медных сплавов по керамическим материалам. *Сварочное производство*. —. — 11, 57-59.

15. Boruto, D., Barcoll, L., Passerone, A. (1981) Refractory oxides, high-temperature solid-gas and solid-liquid behavior. *Ox. Oxide Films*. —. — 6, 1-83.
16. Найдич, Ю.В., Перевертайло, В.М., Лавриненко, И.А., Колесниченко, Г.А., Журавлев, В.С. (1991) *Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении*. Киев: Наукова думка.
17. Kusuhiro, M. (1975) Wetting of refractory materials by molten metals. *Ceram. Ind. J. Cer*. —. — 10(8), 558-572.
18. Jonson, K.H., Pepper, S.V. (`) Molecular orbitale model for metalsapphire interfacial strength. *J. Apply Phys*. —. — 53(10), 6632-6637. doi:10.1063/1.330095
19. Aratany, K., Tamai, Y. (1981) Wetting of Al_2O_3-Cr_2O_3 Solid Solutions by Molted Copper and Iron. In: Pask, J., Evans, A. (eds) Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic — Metal Systems. *Mat. Sci. Res*. —. — 14, 433–443. doi:10.1007/978-1-4684-3947-2_38
20. Nicholas, M.D., Valentine, T.M., Waite, M.J. (1980) The wetting of alumina by copper alloyed with titanium and other elements. *J. Mater. Sci*. —. — 15(9), 2197-2206. doi:10.1007/BF00552307
21. Chatain, D., Coudurier, L., Eustathopoulos, N. (1988) Wetting and interfacial bonding in ionocovalent oxide – liquid metal system. *Rev. Phys. Appl*. —. — 23, No 6, 1055-1054. doi:10.1051/rphysap:019880023060105500
22. Macrodt, W.S., Tasker, P.W. (1985) Surfaces and interfaces in oxides. *Chem. Brit.* —. — 21(4), 366-369.
23. Pask, J.A., Tomsia, A.P. (1980) Wetting spreading and reactions at liquid-solid interfaces. In Pask, J., Evans, A. (Eds), *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic — Metal Systems. Materials Science Research* (vol 14, pp. 411-419). Boston, MA: Springer. doi:10.1007/978-1-4684-3947-2_36
24. Helden, F.A., Kingery, W.D. (1955) Surface tension at elevated temperatures. II. Effects of C, N, O and S on liquid iron surface tension and interfacial energy with Al_2O_3. *J. Phys. Chem.* —.— 59(6), 557-559. doi:10.1021/j150528a018
25. Hitoshi, T., Kasumi, O., Fumitda, N. (1986) Effect of Oxygen on the Wettability of Magnesium Oxide by Liquid Nickel. *J. Jap. Inst. Metals*. —.— 50(2), 176-180. doi:10.2320/JINSTMET1952.50.2_176
26. Kasumi, O., Hitoshi, T., Fumitda, N. (1982) Effect of Oxygen on the Surface Tension of Liquid Co and Co-Fe Alloys and the Wettability of Al_2O_3. *J. Jap. Inst. Metals*. —.— 46(10), 957-962. doi:10.2320/jinstmet1952.46.10_957
27. Sangiorgi, R., Muolo, M.L., Passerone, A. (1985) Reactivity of vitreous silica in contact with liquid metals. *Rev. int. Hautes Temp. et Refract*. —. — 22(3-4), 175-184.
28. O'Brien, T.E., Chaklader, A.S. (1974) Effect of oxygen on the reaction between copper and sapphire. *Amer. Ceram. Soc*. —. — 57(8), 323-335. doi:10.1111/j.1151-2916.1974.tb10915.x
29. Chaklader, A.C.D., Gill, W.W., Mehrotra, S.P. (1980) Predictive model for interfacial phenomena between molten metals and sapphire in varying oxygen

partial pressures. *Mat. Sci. Research*. —. — 14(3), 421-431. doi:10.1007/978-1-4684-3947-2_37
30. Преснов, В.А, Новодворский, Ю.В., Якубеня, М.П. (1961) *Основы техники и физики спая*. Томск: Зап.-Сиб кн. Изд-во.
31. Tomsia, A., P., Loehman, R., E. (1994) Reactions and Microstructure at Selected Ceramic/Metal Interfaces. *J. Manuf. Mater. Process*, 9(3), 547-561. doi:10.1080/10426919408934924
32. Shiue, R.K., Wu, S.K., O, J.M., Wang, J.Y. (2000) Microstructural evolution at the bonding interface during the early-stage infrared active brazing of alumina. *MMTA*. —. — 31(10), 2527-2536. doi:10.1007/s11661-000-0197-9
33. Paulasto, M., Kivilahti, J. (1998) Metallurgical reactions controlling the brazing of Al_2O_3 with Ag–Cu–Ti filler alloys. *Mater. Res*. —. — 13(2), 343-352. doi:10.1557/JMR.1998.0046
34. Carim, A.H. (1991) Convergent-beam electron diffraction “fingerprinting” of M_6X phases at brazed ceramic joints. *Scripta Metallurgica et Materialia*. —. — 25(1), 51-54. doi:10.1016/0956-716X(91)90352-2
35. Аврущенко, Б.Х. (1978) *Резиновые уплотнители*. Л.: Химия.
36. Петрова, А.П., Донской, А.А. (2008) *Клеящие материалы. Герметики. Справочник*. П.: Профессионал.
37. Matsuoka, S. (1994) Ultrasonic welding of ceramic/metal. *Journal of Materials Processing Technology*. —. — 47(1–2), 185-196.
38. Lee, Y.M., Kim, S.W., Kim, J., Choi, H.W. (2013) Ceramic to metal joining by using 1064 nm pulsed and CW laser energy source. *MECH SCI TECHN*. —. — Vol. 27(9), 2823-2827. doi:10.1007/s12206-013-0730-6
39. Karakozov, E.S., Konyushkov, G.V., Musin, R.A. (1993) Fundamentals of welding metals to ceramic materials. *Welding International*. —. — 7(12), 991-996. doi:10.1080/09507119309548532
40. Akselsen, O.M. (1992) Diffusion bonding of ceramics. *Journal of Materials Science*. —. — Vol. 27(3), 569–579. doi:10.1007/BF02403862
41. Howe, J.M. (1993) Bonding, structure and properties of metal/ceramic interfaces. *Materials Research Symposium Proceeding*. —. — Vol. 314, 27-37. doi:10.1557/PROC-314-27
42. Okamoto, T. (1990) Interfacial structure of metal-ceramic joints. *ISIJ International*, 30(12), 1033-1034. doi:10.2355/isijinternational.30.1033
43. Батыгин, В.Н., Метелкин, И.И., Решетников, А.М. *Вакуумная керамика и ее спаи с металлами*. Москва: Энергия.
44. Найдич, Ю.В., Колесниченко, Г.А., Лавриненко, И.А., Моцак, Я.Ф. (1977) *Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов.* Киев: Наук. думка.
45. Петрунин, И.Е., Гржимальский, Л.Л., Губин, А.И., Есенберлин, Р.Е., Ильевский, И.И., Киселев, И.И. … Шеин, Ю.Ф. (1984) *Справочник по пайке*. Москва: Машиностроение.

46. Пучнина, С.В. (2014) Металлизационные покрытия на сапфире для пайки с металлом. *Материалы Международной научно-технической конференции INTERMATIC-2014*, 3, 159-162.
47. Martinelli, A.E., Nascimento, R.M., de Andrade, T.E., Buschinelli, A.J.A., Pereira, J.C.L.B.S, Gross, S.M., Reisgen, U. (2012) Wetting Oxide and Non-Oxide Ceramics with Active Metals. Materials Science Forum, 730-732, 164-169. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.164
48. Хазин, Л., Г. (1970) *Двуокись титана, 2 изд*. Л.: Химия.
49. Кузьмин, Б.А. (1989) *Технология металлов и конструкционные материалы Издание 2*, Москва: Машиностроение.
50. Simons, P.Y., Dachille, F. (1967) The structure of TiO_2II, a high-pressure phase of TiO_2. *Acta Crystallographica*, 23(2), 334-336. doi:10.1107/S0365110X67002713
51. Meng, F. (2005) Influence of sintering temperature on semi-conductivity and nonlinear electrical properties of TiO_2-based varistor ceramics. *Mater. Sci. Eng. B* —. — 117(1), 77-80. doi:10.1016/j.mseb.2004.10.021
52. Самсонов, Г.В. (1978) *Физико-химические свойства окислов*. Москва: Металлургия.
53. Harada, S., Tanaka, K., Inui, H. (2010) Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magnèli phases. *Jourynal of applied physics*, 108, 083703-1-083703-6. doi:10.1063/1.3498801
54. Andersson, S., Collen, B., Kuylenstierna, U., Magneli, A. (1957) Phase analysis studies on the titanium–oxygen system. *Acta Chem. Scand*. —. — 11, 1641-1652. doi:10.3891/acta.chem.scand.11-1641
55. Anderson, J., S., Hyde, B., G. (1967) On the possible role of dislocations in generating ordered and disordered shear structures. *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1393-1408. doi:10.1016/0022-3697(67)90268-5
56. Gray, T.G., McCain, C.C., Masse, N.G. (1959) Defect structure and catalysis in the TiO_2 system (semi-conducting and magnetic properties). *J. Phys. Chem.*, 63(4), 472-475. doi:10.1021/j150574a006
57. McCarty, K.F., Bartelt, N.C. (2003) The 1×1/1×2 phase transition of the TiO_2 (110) surface—variation of transition temperature with crystal composition. *Surface Science*, 527(1-3), L203-L212. doi:10.1016/S0039-6028(03)00003-7
58. Li, M., Chen, Y. (1996) An investigation of response time of TiO_2 thin-film oxygen sensors. Sensors and *Actuators B: Chemical*, 32(1), 83-85. doi:10.1016/0925-4005(96)80113-4
59. Ru-Bing, Zhang. (2005) RF reactive magnetron sputtering for Fe-doped titania films deposited from ceramic targets. *Materials Research Bulletin*, 40(9), 1584-1590. doi:10.1016/j.materresbull.2005.04.036
60. Sbeveglieri, G., (Ed.). (1992) *Gas Sensors*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. doi:10.1007/978-94-011-2737-0
61. Dutta, P.K., Ginwalla, A., Hogg, B., Patton, B.R., Chwieroth, B., Liang, Z., Gouma, P., Mills, M., Akbar, S. (1999) Interaction of Carbon Monoxide with

Anatase Surfaces at High Temperatures: Optimization of a Carbon Monoxide Sensor. *J. Phys. Chem. B*, 103, 4412-4422. doi:10.1021/jp9844718

62. Nisar, J., Topalian, Z., De, Sarkar, A., Österlund, L., Ahuja, R. (2013) TiO_2-based gas sensor: a possible application to SO_2. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(17), 8516-8522. doi:10.1021/am4018835
63. Nakaoka, M., Hyodo, T., Shimizu, Y., Egashira, M. (2008) Hydrogen sensing properties of an anodized TiO_2 film equipped with a Pd-Pt electrode. *ECS Trans.*, 16(11), 317-323. doi:10.1149/1.2981131
64. Riedel, R., Chen, I-W. (Ed.). (2010) *Ceramics Science and Technology Volume 2: Properties*. Wiley.
65. Gaikwadb, A.B., Navalea, S.C., Ravia, V. (2005) TiO_2 ceramic varistor modified with tantalum and barium. *Materials Science and Engineering: B*, 123(1), 50-52. doi:10.1016/j.mseb.2005.06.015
66. Hsiang, H.-I., Wang, S.-S. (2004) Cooling rate effects on the electrical properties of TiO_2-based varistor. *Mater. Sci. Eng.*, 128(1-3), 25-29. doi:10.1016/J.MSEB.2005.11.001
67. Kawai, T., Sakata, T. (1980) Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. *Nature*, 286, 474-476. doi:10.1038/286474a0
68. Hengerer, R., Kavan, L., Krtil, P., Grätzel, M. (2000) Orientation Dependence of Charge Transfer Processes on TiO_2 (Anatase) Single Crystals. *J. Electrochem. Soc.*, 147(4), 1467-1472. doi:10.1149/1.1393379
69. Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E. (Eds.). (484) *Biomaterials Science — An Introduction to Materials in Medicine*. San Diego: Academic Press.
70. Liu, X., Zhao, X., Fu, R.K.Y., Ho, J.P.Y., Ding, C., Chu, P.K.. (2005) Plasma-treated nanostructured TiO_2 surface supporting biomimetic growth of apatite. *Biomaterials*, 26(31), 6143-6150. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.04.035
71. Kurzweg, H., Heimann, R.B., Troczynski, T., Wayman, M.L. (1998) Development of plasma-sprayed bioceramic coatings with bond coats based on titania and zirconia. *Biomaterials*, 19(16), 1507-1511. doi:10.1016/S0142-9612(98)00067-2
72. Балицкий, В.С., Лисицына, Е.Е. (1981) *Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней*. Москва: Недра.
73. Gaus, S.P., Harmer, M.P., Chan, H.M., Caram, H.S., Bruhn, J., Claussen, N. (2000) Alumina–Aluminide Alloys (3A) Technology: II, Modeling of Ti_xAl_y–Al_2O_3 Composites Formation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, Iss. 7, 1606–1612. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01438.x
74. Ning, X.G., Li, J.H., Pan, J., Ye, H.Q. (1995) Microstructural study of the interface reaction between titania whiskers and aluminum. *Materials Letters*, 24(1–3), 113-119. doi:10.1016/s0266-3538(96)00127-3
75. Kumar, P., Travitzky, N.A., Beyer, P., Sandhage, K.H., Janssen, R., Claussen, N. (2001) Reactive Casting of Ceramic Composites (R-3C). *Scripta Materialia*, 44(5), 751-757. doi:10.1016/S1359-6462(00)00667-9

76. Gheorghe, I., Rack, H., J. (2002) Reactive infiltration of 25 vol pct TiO_2/Al composites. *MMTA*, 33(7), 2155–2162. doi:10.1007/s11661-002-0047-z
77. Claussen, N., Garcia, D.E., Janssen, R. (1996) Reaction sintering of alumina-aluminide alloys (3A). *J. Mater. Res*, 11(11), 2884-2888. doi:10.1557/JMR.1996.0364
78. Ping, S., Fujii, H., Nogi, K. (2006) Wettability of polycrystalline rutile TiO_2 by molten Al in different atmospheres. *Acta Materialia*, 54, 1559–1569. doi:10.1016/j.actamat.2005.11.024
79. Sobczak, N., Stobierski, L., Radziwill, W., Ksiazek, M., Warmuzek, M. (2004) Wettability and interfacial reactions in Al/TiO_2. *Surface and Interface Analysis*, Vol. 36, Iss. 8, 1067-1070. doi:10.1002/sia.1838
80. Bayat, N., Carlberg, T. (2015) On Liquid Metal Wetting of Casting Rings for DC Casting. In M. Hyland (Ed.) *Light Metals* (pp. 859-863) 2015. Springer. doi:10.1007/978-3-319-48248-4_144
81. Dake, L.S., Lad, R.J. (1993) Electronic and chemical interactions at aluminum/TiO_2(110) interfaces. *Surface Science*, 289(3), 297-306. doi:10.1016/0039-6028(93)90662-4
82. Lai, X., Xu, C., Goodman, D.W. (1998) Synthesis and structure of Al clusters supported on TiO_2(110):TiO_2(110): A scanning tunneling microscopy study. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 16, 2562-2566. doi:10.1116/1.581382
83. Lai, X., Clair, T.P.St., Valden, M., Goodman, D.W. (1998) Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO_2 (110): Morphology and electronic structure. *Progress in Surface Science*, 59(1–4), 25-52. doi:10.1016/S0079-6816(98)00034-3
84. Carroll, D.L., Liang, Y., Bonnell, D.A. (1998) Investigation of the growth and structure of aluminum overlayers on TiO_2 (100) by scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*, 12(4), 2298-2302. doi:10.1116/1.579202
85. Goodman, D., W. (2005) "Catalytically active Au on Titania:" yet another example of a strong metal support interaction (SMSI)?. *Catalysis Letters*, 99(1), 1–4. doi:10.1007/s10562-004-0768-2
86. Bamwenda, G.R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M. (1997) The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO_2 for CO oxidation. *Catalysis Letters*, 44(1), 83-87. doi:10.1023/A:1018925008633
87. Lai, X., Goodman, D.W. (2000) Structure–reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162, 33-50.
88. Блументаль, Г., Энгельс, З., Фиц, И., Хабердитцль, В., Хекнер, К.-Х., Хенрион, Г. … Вильке К.-Т. (1984) *Анорганикум*. *Том 2*. Москва: Мир.
89. Cosandey, F., Madey, T.E. (2001) Growth, Morphology, Interfacial Effects and Catalytic Properties of Au on TiO_2. *Surface Review and Letters*, 8(1) & 2, 73-93. doi:10.1142/S0218625X01000884

90. Grunwaldt, J.-D., Baiker, A. (1999) Gold/Titania Interfaces and Their Role in Carbon Monoxide Oxidation. *J. Phys. Chem. B*, 103(6), 1002-1012. doi:10.1021/jp983206j
91. Cosandey, F., Zhang, L., Madey, T.E. (2001) Effect of substrate temperature on the epitaxial growth of Au on TiO_2(110). *Surface Science*, 474(1-3), 1-13. doi:10.1016/S0039-6028(00)01063-3
92. Zhang, L., Cosandey, F., Persaud, R., Madey, T.E. (1999) Initial growth and morphology of thin Au films on TiO_2(110). *Surface Science*, 439(1–3), 73-85. doi:10.1016/S0039-6028(99)00734-7
93. Kolmakov, A., Goodman, D.W. (2001) Scanning tunneling microscopy of gold clusters on TiO_2(110): CO oxidation at elevated pressures. *Surface Science*, 490(1–2), L597-L601. doi:10.1016/S0039-6028(01)01318-8
94. Rodriguez, J.A., Liu, G., Jirsak, T., Hrbek, J., Chang, Z., Dvorak, J., Maiti, A. (2002) Activation of Gold on Titania: Adsorption and Reaction of SO_2 on Au/TiO_2(110). *J. Am. Chem. Soc*, 124(18), 5242-5250. doi:10.1021/ja020115y
95. Luo, K., Clair, T.P.St., Lai, X., Goodman, W. (2000) Silver Growth on TiO_2(110) (1 × 1) and (1 × 2). J. *Phys. Chem. B*, 104(14), 3050-3057. doi:10.1021/jp993062o
96. Martin, D., Creuzet, F., Jupille, J., Borensztein, Y., Gadenne, P. (1997) 2D and 3D silver adlayers on TiO_2(110) surfaces. Surface Science, 377–379, 958-962. doi:10.1016/S0039-6028(96)01529-4
97. Su, C., Yeh, J.C., Lin, J.L., Lin, J.C. The growth of Ag films on a TiO_2(110)-(1×1) surface. Appl. Surf. Sci. — 2001. — 169–170, 366-370. doi:10.1016/S0169-4332(00)00685-1
98. Chen, D.A., Bartelt, M.C., Hwang, R.Q., McCarty, K.F. (2000) Self-limiting growth of copper islands on TiO_2(110)-(1×1). *Surface Science*, 450(1–2), 78-97. doi:10.1016/S0039-6028(99)01251-0
99. Carroll, D.L., Wagner, M., Rühle, M., Bonnel, D.A. (1997) The Thermal Stability of Thin Copper Films Deposited on TiO_2(110) Studied by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Mater. Res*, 12(4), 975-983. doi:10.1557/JMR.1997.0138
100. See, A.K., Bartynski, R.A. (1994) Electronic properties of ultrathin Cu and Fe films on TiO_2(110) studied by photoemission and inverse photoemission. *Phys. Rev. B*, 50, 12064-12072. doi:10.1103/PhysRevB.50.12064
101. Tauster, S.J., Fung, S.C., Garten, R.L. (1978) Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO_2. J. Am. Chem. Soc., 100(1), 170-175. doi:10.1021/ja00469a029
102. Datye, A.K., Kalakkad, D.S., Yao, M.H., Smith, D.J. (1995) Comparison of Metal-Support Interactions in Pt/TiO_2 and Pt/CeO_2. *Journal of Catalysis*, 155(1), 148-153. doi:10.1006/jcat.1995.1196
103. Huang, Haibao, Huang, Huiling, Hu, Peng, Ye, Xinguo, Leung, D.Y.C. (2013) Removal of Formaldehyde Using Highly Active Pt/TiO_2 Catalysts without Irradiation. *International Journal of Photoenergy*, 2013, Article ID 350570, 1-6. doi:10.1155/2013/350570

104. Ocal, C., Ferrer, S. (1986) The strong metal–support interaction (SMSI) in Pt–TiO_2 model catalysts. A new CO adsorption state on Pt–Ti atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 84, 6474-6478. http://doi.org/10.1063/1.450743
105. Chang, T.-Y., Tanaka, Y., Ishikawa, R., Shibata, N. (2014) Direct Imaging of Pt Single Atoms Adsorbed on TiO_2 (110) *Surfaces. Nano Letters*, 14(1), 134-138. doi:10.1021/nl403520c
106. Schierbaum, K.D., Fischer, S., Torquemada, M.C., de, Segovia, J.L., Román, E., J, Martin-Gato., A. (1996) The interaction of Pt with TiO_2(110) surfaces: a comparative XPS, UPS, ISS, and ESD study. *Surface Science*, 345(3), 261-273. doi:10.1016/0039-6028(95)00887-X
107. Steinrück, H.P., Pesty, F., Zhang, L., Madey, T.E. (1995) Ultrathin films of Pt on TiO_2(110): Growth and chemisorption-induced surfactant effects. *Phys. Rev. B*, 51, 2427-2439. doi:10.1103/PhysRevB.51.2427
108. Chang, J.-R., Shyu, S.-G., Lee, J.-F. (2005) The Formation of Pd Clusters Anchored to Grafted TiO_2. *NSRRC Activity Report*, 2004/2005, 27-29.
109. Qiang, Fu, Wagner, T., Olliges, S., Carstanjen, H.-D. (2005) Metal−Oxide Interfacial Reactions: Encapsulation of Pd on TiO_2 (110). *J. Phys. Chem. B*, 109(2), 944-951. doi:10.1021/jp046091u
110. Kovtunov, K.V., Barskiy, D.A., Salnikov, O.G., Burueva, D.B., Khudorozhkov, A.K., Bukhtiyarov, A.V., Prosvirin, I.P., Gerasimov, E.Y., Bukhtiyarov, V.I., Koptyug, I.V. (2015) Strong Metal–Support Interactions for Palladium Supported on TiO_2 Catalysts in the Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen. *ChemCatChem*, 7(17), 2581-2584. doi:10.1002/cctc.201500618
111. Bowker, M., Stone, P., Morrall, P., Smith, R., Bennett, R., Perkins, N., Kvon, R., Pang, C., Fourre, E., Hall, M. (2005) Model catalyst studies of the strong metal–support interaction: Surface structure identified by STM on Pd nanoparticles on TiO_2(110). *Journal of Catalysis*, 234, 172-181. doi:10.1016/j.jcat.2005.05.024
112. Jingyue, Liu, Nabin, K, Nag., (2003) *Atomic Resolution Electron Spectroscopy Investigation of Supported Catalysts: Pd/TiO_2 and Pd-Ni/TiO_2*. 18th North American Catalysis Society Meeting Cancun, Mexico June 1-6. Available from: http://nacatsoc.org/18nam/Orals/225-Atomic%20Resolution%20Electron%20Spectroscopy%20Investigation.pdf
113. Bredow, T., Pacchioni, G. (1999) A quantum-chemical study of Pd atoms and dimers supported on TiO_2(110) and their interaction with CO. *Surface Science*, 426(1), 106-122. doi:10.1016/S0039-6028(99)00325-8
114. Chang, Z., Thornton, G. (2000) Effect of Pd on the interaction of formic acid with TiO_2(110). *Surface Science*, 459(3), 303-309. doi:10.1016/S0039-6028(00)00458-1
115. Bennett, R.A., Stone, P., Bowker, M. (1999) Pd nanoparticle enhanced re-oxidation of non-stoichiometric TiO_2: STM imaging of spillover and a new form of SMSI. *Catalysis Letters*, 59(2–4), P. 99-105. doi:10.1023/A:1019053512230
116. Ramirez-Cuesta, A.J., Bennett, R.A., Stone, P., Mitchell, P.C.H., Bowker, M. (2001) STM investigation and Monte-Carlo modelling of spillover in a

supported metal catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 167(1–2), 171-179. doi:10.1016/S1381-1169(00)00504-5

117. Murray, P.W., Shen, J., Thornton, G. (1997) STM study of Pd growth on TiO_2(100)-(1 × 3). *Surface Science*, 380, L455-L458. doi:10.1016/S0039-6028(97)00009-5
118. Berkó, A., Ménesi, G., Solymosi, F. (1996) Scanning Tunneling Microscopy Study of the CO-Induced Structural Changes of Rh Crystallites Supported by TiO_2(110). *J. Phys. Chem*,, 100(45), 17732-17734. , doi:10.1021/jp9627638
119. Berkó, A., Solymosi, F. (1999) Adsorption-Induced Structural Changes of Rh Supported by TiO_2(110)-(1× 2): An STM Study. *Journal of Catalysis*, 183, 91-101. doi:10.1006/jcat.1998.2368
120. Berkó, A., Ulrych, I., Prince, K.C. (1998) Encapsulation of Rh Nanoparticles Supported on TiO_2(110)-(1 × 1) Surface: XPS and STM Studies. *J. Phys. Chem. B*, 102, 3379-3386. doi:10.1021/jp973255g
121. Koningsberger, D.C., Martens, J.H.A., Prins, R., Short, D.R., Sayers, D.E. (1986) The structure of a rhodium/titania catalyst in the strong metal-support interaction state as determined by EXAFS. *J. Phys. Chem*., 90(14), 3047-3050. doi:10.1021/j100405a001
122. Belzunegui, J.P., Rojo, J.M., Sanz, J. (1989) Influence of oxidation/reduction pretreatment on hydrogen adsorption on Rh/TiO_2 catalysts. An ^1H nuclear magnetic resonance study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85, 4287-4293. doi:10.1039/F19898504287
123. Anderson, J.B.F., Burch, R. (1986) The reversibility of strong metal-support interactions. A comparison of Pt/TiO_2 and Rh/TiO_2 catalysts. *Applied Catalysis*, 25(1–2), 173-180. doi:10.1016/S0166-9834(00)81234-8
124. Zhao, E.W., Zheng, H., Ludden, K., Xin, Y., Hagelin-Weaver, H.E., Bowers, C.R. (2016) Strong Metal–Support Interactions Enhance the Pairwise Selectivity of Parahydrogen Addition over Ir/TiO_2. *Catal*., 6(2), 974-978. doi:10.1021/acscatal.5b02632
125. Zanella, R., Aguilar-Tapia, A., Louis, C., Collins, S., Delannoy, L. (2017) Au-Ir/TiO_2 alloyed catalysts for the oxidation of CO and the total oxidation of propene. MRS, Sociedad Mexicana de Materials XXVI International research congress, abstract. Retrieved from: https://mrs-mexico.org.mx/imrc2017/app_abstract-pdf.php?id_res=00592
126. Chung, Y.-W., Xiong, G., Kao, C.-C. (1984) Mechanism of strong metal-support interaction in $NiTiO_2$. *Journal of Catalysis*, 85(1), 237-243. doi:10.1016/0021-9517(84)90126-X
127. De, Bokx, P.K., Bonne, R.L.C., Geus, J.W. (1987) Strong metal-support interaction in Ni/TiO_2 catalysts: The origin of TiO_x moieties on the surface of nickel particles. *Applied Catalysis*, 30(1), 33-46. doi:10.1016/S0166-9834(00)81009-X
128. Faccin, F., Guedes, F.F., Benvenutti, E.V., Moro, C.C. (2002) A FTIR study of the metal-support interactions and hydrogen spillover on Pd/TiO_2 and Ni/TiO_2., Eclet., Quím. Retrieved from:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000100008&lng=en&nrm=iso

129. Onishi, H., Aruga, T., Egawa, C., Iwasawa, Y. (1990) Photoelectron spectroscopic study of clean and CO adsorbed NI/TiO_2(110) interfaces. *Surface Science*, 233(3), 261-268. doi:10.1016/0039-6028(90)90638-O
130. Cao, P.L., Ellis, D.E., Dravid, V.P. (1999) First-principles study of initial stage of Ni thin-film growth on a TiO_2 (110) surface. *J. Mater. Res*., 14(9), 3684-3689. doi:10.1557/JMR.1999.0497
131. Bourgeois, S., Le, Seigneur, P., Perdereau, M., Chandesris, D., Le, Fèvre, P., Magnan, H. (1997) A surface EXAFS study of thin nickel deposits on (110) TiO_2 surfaces. *Thin Solid Films*, 304(1-2), 267-272. doi:10.1016/S0040-6090(96)09603-4
132. Tanner, R.E., Goldfarb, I., Castell, M.R., Briggs, G.A.D. (2001) The evolution of Ni nanoislands on the rutile TiO_2(110) surface with coverage, heating and oxygen treatment. *Surface Science*, 486(3), 167-184. doi:10.1016/S0039-6028(01)01032-9
133. Bourgeois, S., Jomard, F., Perderau, M. A (1991) SIMS study of nickel deposition on TiO_2(100): Influence of the stoichiometry of the support. *Surface Science*, 249(1–3), 194-198. doi:10.1016/0039-6028(91)90844-I
134. Мановян, А.К. (2004) *Технология переработки природных энергоносителей*. Москва: Химия, КолосС.
135. Lu, Y.C., Chen, M.S., Chen, Y.W. (2012) Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO_2, Al_2O_3 and CeO_2. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, No 5, 4254-4258. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.105
136. Lakadamyali, F., Reynal, A., Kato, M., Durrant, J.R., Reisner, E. (2012) Electron transfer in dye-sensitised semiconductors modified with molecular cobalt catalysts: photoreduction of aqueous protons. *Chemistry—A European Journal*, 18(48), 15464-15475. doi:10.1002/chem.201202149
137. Yu, S., Ma, Y., Zhi, Y., Jing, H., Su, H.Q. (2013) Synthesis of cobalt-based catalyst supported on TiO_2 nanotubes and its Ischer-Tropsch reaction. *Integrated Ferroelectrics*, 147(1),59-66. doi:10.1080/10584587.2013.790737
138. Petrik, I.S., Krylova, G.V., Kelyp, O.O., Lutsenko, L.V., Smirnova, N.P., Oleksenko, L.P. (2015) XPS and TPR study of sol-gel derived M/TiO_2 powders (M=Co, Cu, Mn, Ni). *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 6, No 2, 179-189. doi:10.15407/hftp06.02.179
139. Suriye, K., Praserthdam, P., Jongsomjit, B. (2007) Effect of surface sites of TiO_2 support on the formation of cobalt-support compound in Co/TiO_2 catalysts. Catalysis Communications, 8, 1772-1780. doi:10.1016/j.catcom.2007.01.011
140. Sarkar, B., Pendem, C., L.N., Konathala, S., Sasaki, T., Bal, R. (2014) Formation of ilmenite-type $CoTiO_3$ on TiO_2 and its performance in oxidative dehydrogenation of cyclohexane with molecular oxygen. *Catalysis Communications*, 56, 5-10. doi:10.1016/j.catcom.2014.06.021

141. Riva, R., Miessner, H., Vitali, R., Del, Piero, G. (2000) Metal–support interaction in Co/SiO_2 and Co/TiO_2. *Applied Catalysis A: General*, 196, 111-123. doi:10.1016/S0926-860X(99)00460-3
142. Pinkaew, K., Praserthdam, P., Jongsomjit, B. (2013) Effect of nanocrystallite size of TiO_2 n Co/TiO_2 and Co/TiO_2-Ru catalysts on methanation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(1), 50-54. doi:10.1007/s11814-012-0094-0
143. Towle, S.N., Brown, G.E., Jr., Parks, G.A. (1999) Sorption of Co(II) on Metal Oxide Surfaces: I. Identification of Specific Binding Sites of Co(II) on (110) and (001) Surfaces of TiO_2 (Rutile) by Grazing-Incidence XAFS Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217(2), 299-311. doi:10.1006/jcis.1999.6264
144. Galhenage, R.P., Yan, H., Tenney, S.A., Park, N., Henkelman, G., Albrecht, P., Mullins, D.R., Chen, D.A. (2013) Understanding the Nucleation and Growth of Metals on TiO_2: Co Compared to Au, Ni, and Pt. *J. Phys. Chem. C*, 117, 7191-7201. doi:10.1021/jp401283k
145. Santos, J., Dumesic, J.A. (1982) Ammonia synthesis as acatalytic probe of Fe/TiO_2 catalysts prepared by decomposition o f $Fe(CO)_5$. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 11, 43-51. doi:10.1016/S0167-2991(09)61376-8
146. Tatarchuk, B.J., Dumesic, J.A. (1981) Physical characterization of $FeTiO_2$ model supported catalysts: III. Combined electron microscopic and spectroscopic studies of reduction and oxidation behavior. *Journal of Catalysis*, 70(2), 335-346. doi:10.1016/0021-9517(81)90345-6
147. Brugniau, D., Parker, S.D., Rhead, G.E. (1984) Monolayers of platinum and iron on TiO_2(001): Characterization by Auger electron spectroscopy, secondary electron emission and work function changes. *Thin Solid Films*, 121(3), 247-257. doi:10.1016/0040-6090(84)90306-7
148. Deng, J., Wang, D., Wei, X., Zhai, R., Wang, H. (1991) Interactions in the Fe/TiO_2(110) system. *Surface Science*, 249(1–3), 213-222. doi:10.1016/0039-6028(91)90846-k
149. Mostéfa-Sba, H., Domenichini, B., Bourgeois, S. (1999) Iron deposition on TiO_2(110): effect of the surface stoichiometry and roughness. *Surface Science*, 437(1–2), 107-115. doi:10.1016/S0039-6028(99)00699-8
150. Diebold, U., Tao, H.S., Shinn, N.D., Madey, T.E. (1994) Electronic structure of ultrathin Fe films on TiO_2(110) studied with soft-x-ray photoelectron spectroscopy and resonant photoemission. *Phys. Rev. B*, 50(19), 14474-14481. doi:10.1103/physrevb.50.14474
151. Pan, J.M., Madey, T.E. (1993) The encapsulation of Fe on TiO_2(110). *Catal. Lett*, 20(3–4), 269-274. doi:10.1007/BF00769299
152. Diebold, U., Pan, J.M., Madey, T.E. (1993) Ultrathin metal films on TiO_2(110): metal overlayer spreading and surface reactivity. *Surface Science*, 287–288, Part 2, 896-900. doi:10.1016/0039-6028(93)91095-7
153. Pan, J.M., Diebold, U., Zhang, L., Madey, T.E. (1993) Ultrathin reactive metal films on TiO_2(110): growth, interfacial interaction and electronic structure of

chromium films. *Surface Science*, 295(3), 411-426. doi:10.1016/0039-6028(93)90288-U

154. Krajnikov, A.V., Ortner, H.M., Weinbruch, S., Grogger, W., Warbichler, P., Hofer, F., Yurchenko, V.M. (1999) Chromium interaction with TiO_2 dispersoids in oxide dispersion strengthened ferritic steel. *Journal Materials Science and Technology*, 15(12), 1425-1432. doi:10.1179/026708399101505419
155. Petigny, S., Domenichini, B., Mostefa-Sba, H., Lesniewska, E., Steinbrunn, A., Bourgeois, S. (1999) Molybdenum deposition on TiO_2 (110) surfaces with different stoichiometries. *Appl. Surf. Sci*, 142(1–4), 114-119. doi:10.1016/S0169-4332(98)00661-8
156. Sambi, M., Sangiovanni, G., Granozzi, G., Parmigiani, F. (1996) Early stages of epitaxial growth of vanadium oxide at the TiO_2(110) surface studied by photoelectron diffraction. *Phys. Rev. B*, 54, 13464-13468. doi:10.1103/PhysRevB.54.13464
157. Zhang, Z., Henrich, V.E. (1992) Electronic interactions in the vanadium/TiO_2(110) and vanadia/TiO_2(110) model catalyst systems. *Surface Science*, 277(3), 263-272. doi:10.1016/0039-6028(92)90767-Z
158. Price, N.J., Reitz, J.B., Madix, R.J., Solomon, E.I. (1999) A synchrotron XPS study of the vanadia–titania system as a model for monolayer oxide catalysts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 98–99, 257-266. doi:10.1016/S0368-2048(98)00291-6
159. Biener, J., Bäumer, M., Madix, R. (2000) Electronic structure and growth of vanadium on TiO_2(110). *Surface Science*, 450(1–2), 12-26. doi:10.1016/S0039-6028(99)01216-9
160. Wang, J., Biener, J., Madix, R.J. (2000) Temperature Effects on Vanadium Overlayers on the TiO_2(110)−(1 × 2) *Surface. J. Phys. Chem. B*, 104(14), 3286-3290. doi:10.1021/jp9931410
161. Marien, J., Wagner, T., Rühle, M. (1997) Structural and Chemical Properties of MBE Grown Niobium Overlayers on (110) Rutile. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*., 441, 27-32. doi:10.1557/PROC-441-27
162. Gao, Y., Chambers, S.A. (1996) MBE growth and characterization of epitaxial TiO_2 and Nb-doped TiO_2 films. *Materials Letters*, 26(4–5), 217-221. doi:10.1016/0167-577X(95)00229-4
163. Diebold, U., Pan, J.M., Madey, T.E. (1995) Ultrathin metal film growth on TiO_2(110): an overview. *Surface Science*, 331–333, Part B, 845-854. doi:10.1016/0039-6028(95)00124-7
164. Rocker, G., Göpel, W. (1987) Titanium overlayers on TiO_2(110). *Surface Science*, 181(3), 530-558. doi:10.1016/0039-6028(87)90204-4
165. Mayer, J.T., Diebold, U., Madey, T.E., Garfunkel, E. (1995) Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide(110). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 73(1), 1-11. doi:10.1016/0368-2048(94)02258-5
166. Henderson, M.A. (1999) A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO_2. Surface Science, 419(2–3), 174-187. doi:10.1016/S0039-6028(98)00778-X

167. Grant, A.W., Campbell, C.T. (1997) Cesium adsorption on TiO_2(110). *Physical Review B*, 55(3), 1844-1851. doi:10.1103/PhysRevB.55.1844
168. Heise, R., Courths, R. (1995) A photoemission study of the electronic structure induced by potassium adsorption on TiO_2(110). *Surface Review and Letters*, 02(02), 147-153. doi:10.1142/S0218625X95000145
169. Muscat, J., Harrison, N.M., Thornton, G. (1999) First-principles study of potassium adsorption on TiO_2 surfaces. *Phys. Rev. B*, 59, 15457-15463. doi:10.1103/PhysRevB.59.15457
170. Bredow, T. (1999) Effect of embedding and cluster size on the ab initio study of potassium adsorption at rutile(110). *Int. J. Quantum Chem*., 75(2), 127-132. doi:10.1002/(SICI)1097-461X(1999)75:2%3C127::AID-QUA6%3E3.0.CO;2-R
171. Thornton, G. (1992) Poisons and promoters on TiO_2 surfaces. *Vacuum*, 43(11), 1133-1135. doi:10.1016/0042-207X(92)90351-V
172. Murray, P.W., Condon, N.G., Thornton, G. (1995) Na adsorption sites on TiO_2(110)−1 × 2 and its 2 × 2 superlattice. *Surface Science*, 323(1–2), L281-L286. doi:10.1016/0039-6028(94)00751-9
173. Onishi, H., Aruga, T., Egawa, C., Iwasawa, Y. (1988) Modification of surface electronic structure on TiO_2(110) and TiO_2(441) by Na deposition. *Surface Science*, 199(1–2), 54-66. doi:10.1016/0039-6028(88)90396-2
174. Hird, B., Armstrong, R.A. (1999) Determination of the site of Na on TiO_2 rutile (110)–(1×1) by ion shadowing/blocking measurements. *Surface Science*, 431(1–3), L570-L576. doi:10.1016/S0039-6028(99)00512-9
175. Sanz, J.F., Zicovich-Wilson, C.M. (1999) A periodic Hartree–Fock study of Na adsorption on the TiO_2 (110) rutile surface. *Chemical Physics Letters*, 303(1–2), 111-116. doi:10.1016/s0009-2614(99)00195-5
176. Агеев, В.Н., Соловьев, С.М. (2000) Исследование адсорбции лития на поверхности двуокиси титана методом электронно-стимулированной десорбции. *Физика твердого тела*, 42(11), 2094-2098.
177. Aguilar-Tapia, A., Zanella, R., Calers, S., Louis, C., Delannoy, L. (2015) Synergistic effects of Ir-Au/TiO_2 catalysts in the total oxidation of propene: influence of the activation conditions. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 28022-28032. doi:10.1039/C5CP00590F
178. Рутман, Д.С., Торопов, Ю.С., Плинер, С.Ю., Неуймин, А.Д., Полежаев, Ю.М. (1985) *Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония*. Москва: Металлургия.
179. Bale C.W., Bélisle E. (2014) Fact-Web suite of interactive programs. Retrieved from https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=O-Zr.jpg&dir=SGnucl
180. Nicholls, R.J., Ni, N., Lozano-Perez, S., London, A., McComb, D.W., Nellist, P.D., Grovenor, C.R.M., Pickard, C.J., Yates, J.R. (2015) Crystal Structure of the ZrO Phase at Zirconium/Zirconium Oxide Interfaces. *Advanced Engineering Materials*, 17(2), 211-215. doi:10.1002/adem.201400133
181. Лакомский, В.И. (1997) *Оксидные катоды электрической дуги*. Запорожье: Издательство фирмы «Интернал».

182. Самсонов, Г.В. (Ред). (1978) *Физико-химические свойства окислов. Справочник*. Москва: Металлургия.
183. Куликов, И.С. (1966) *Термическая диссоциация соединений*. Москва: Металлургия.
184. Karaulov, A.G., Shlyakhova, T.M., &, Akselrod, E.I. (1995) Zirconia refractories.. *Refractories*, 36, 29–32. doi:10.1007/BF02226984,
185. Кислый, П.С., Бадян, А.Х., Киндышева, В.С. Гарибян, Ф.С. (1981) *Высокотемпературные керамические нагреватели*. Киев: Наукова думка.
186. Чеботин, В.Н., Перфильев, М.В. (1978) Электрохимия твердых электролитов. Москва: Химия.
187. Humenik, M., Kingery, W. (1954) Metal-ceramic interactions: III, surface tension and wettability of metal-ceramic systems. *J. Amer. Cer. Soc*., 37(1), 18-23. doi:10.1111/j.1151-2916.1954.tb13972.x
188. Nicholas, M.G., Mortimer, D.A. (1985) Ceramic/metal joining for structural applications. *Materials Science and Technology*, 1(9), 657-665. doi:10.1179/mst.1985.1.9.657
189. Nikolopoulos, P., Sotiropoulou, D. (1987) Wettability between zirconia ceramics and the liquid metals copper, nickel and cobalt. *J. Mater. Sci. Lett*., 6, 1429-1430. doi:10.1007/BF01689311
190. Ueki, M., Naka, M., Okamoto, I. (1986) Wettability of some metals against zirconia ceramics. *J. Mater. Sci. Lett*., 5, 1261-1262. doi:10.1007/BF01729384
191. Ueki, M., Naka, M., Okamoto, I. (1988) Joining and wetting of CaO stabilized ZrO_2 with Al-Cu alloys. *J. Mater. Sci*., 23, 2983-2988. doi:10.1007/BF00547479
192. Duh, J.G., Chien, W.S., Chiou, B.S. (1989) Wettability in ZrO_2 – Ni and ZrO_2 – Cr bonding. *J. Mat. Sci. Lett*., 8, No 4, 405-408. doi:10.1007/BF00720688
193. Tsoga, A., Nikolopoulos, P. (1996) Surface and grain-boundary energies in yttria-stabilized zirconia (YSZ-8 mol %). *J. Mater. Sci*., 31, 5409-5413. doi:10.1007/BF01159310
194. Meshalkina, N.V., Strakhov, V.I., Levinok, V.E. (1976) The wettability of zirconia refractories with iron and aluminum melts. *Refractories*, 17. — 493-496. doi:10.1007/BF01282342
195. Shinozaki, N., Suenaga, M., Mukai, K. (1999) Wettability of Zirconia and Alumina Ceramics by Molten Zinc. *Materials Transactions, JIM*., 40(1), 52-56. doi:10.2320/matertrans1989.40.52
196. Christensen, A., Carter, E.A. (2001) Adhesion of ultrathin ZrO_2 (111) films on Ni (111) from first principles. *J. Chem. Phys*., 114, 5816-5831. doi:10.1063/1.1352079
197. Beltrán, J.I., Gallego, S., Cerdá, J., Moya, J.S., Muñoz, M.C. (2003) Bond formation at the Ni/ZrO_2 interface. *Phys. Rev. B*., 68(7), 075401. doi:10.1103/PhysRevB.68.075401
198. Eremeev, S.V., Schmauder, S., Hocker, S., Kulkova, S.E. (2009) Ab-initio investigation of Ni(Fe)/ZrO_2(001) and Ni–Fe/ZrO_2(001) interfaces. *Surface Science*, 603(14), 2218–2225. doi:10.1016/j.susc.2009.04.031

199. Cadi-Essadek, A., Roldan, A., de, Leeuw, N.H. (2015) Ni Deposition on Yttria-Stabilized ZrO_2(111) Surfaces: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C*., 119(12), 6581-6591. doi:10.1021/jp512594j
200. Cadi-Essadek, A., Roldan, A., de, Leeuw, N.H. (2016) Density Functional Theory Study of Ni Clusters Supported on the ZrO_2 (111) *Surface. Fuel Cells*, 17(2), 125-131. doi:10.1002/fuce.201600044
201. Wang, W., Guo, H., T., Gao, J., P., Dong, X., H., Qin, Q., X. (2000) XPS, UPS and ESR studies on the interfacial interaction in Ni-ZrO_2 composite plating. *J. Mat. Sci*., 35, 1495-1499. doi:10.1023/A:1004741215543
202. Kanetkar, C.S., Kacar, A.S., Stefanescu, D.M. (1988) The Wetting Characteristics and Surface Tension of Some Ni-Based Alloys on Yttria, Hafnia, Alumina, and Zirconia Substrates. *Metallurgical Transactions A*., 19A, 1833-1839. doi:10.1007/BF02645152
203. Shinde, S.L., Reimans, I.E., De, Jonghe, L.C. (1986) Evolution of the nickel/zirconia interface. *Ceram. Eng. And Sci. Proc*., 7(7-8), 1027-1031. doi:10.1002/9780470320341.ch34
204. Duh, J.G., Chien, W.S. (1990) Microstructural characteristics in Ni/zirconia bonding. *J. Mat. Sci*., 25, 1529-1536. doi:10.1007/BF01045346
205. Wu, Y.C., Duh, J.G., (1990) Eutectic bonding of nickel to yttria-stabilized zirconia. *J. Mat. Sci. Lett*., 9(6), 583-586. doi:10.1007/BF00725884
206. Reimanis, S.E., Shinde, S.L., De-Jonghe, L.C. (1989) Intrusion bonding of nickel and zirconia. *Ceram. Eng. and Sci. Prod*., 10(11-12), 1567-1574. doi:10.1002/9780470312568.ch6
207. Esposito, L., Bellosi, A. (2000) Features affecting the joining process of ceramic materials. *High Temperature Capillarity, 3st Int. Conf., Proceedings of the conference*: Kurashiki, Japan, 401-412.
208. Vegter, R.H., Den, Ouden, G. (1998) Diffusion bonding of zirconia to silicon nitride using nickel interlayers. *J. Mater. Sci*., 33(18), 4525-4530. doi:10.1023/A:1004400318343
209. Mun, J.-D., Derby, B., Sutton, A.P. (1997) Texture change in Ni and Cu foils on diffusion bonding to zirconia. *Scripta Materialia*, 36(1), 1-6. doi:10.1016/S1359-6462(96)00330-2
210. Chiou, B.S., Wu, Y.C., Duh, J.G. (1989) Morphological Development of Zirconia-Metal Interface. *Ceram. Eng. Sci. Proc*., 10(11-12), 1708-1721. doi:10.1007/BF00638069
211. Polanco, R.R. (2007) *Procesos de unión y estudio de interfaces en Si_3N_4 y ZrO_2* : (Memoria presentada para optar al grado de doctora en ciencias químicas) Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.
212. Yamane, T., Minamino, Y., Hirao, K., Ohnishi, H. (1986) Bonding of partially-stabilized zirconia and nickel with nickel oxide layer. *J. Mater. Sci*., 21(12), 4227-4232. doi:10.1007/BF01106535
213. Qin, C.-D., Derby, B. (1993) Diffusion bonding of a nickel (chromium) alloy to zirconia: Mechanical properties and interface microstructures. *J. Mat. Sci*., 28(16), 4366-4374. doi:10.1007/BF01154944

214. Qin, C.-D., Derby, B. (1992) Diffusion bonding of nickel and zirconia: Mechanical properties and interfacial microstructures. *J. Mater. Res*., 7(6), 1480-1488. doi:10.1557/JMR.1992.1480
215. Zafeiratos, S., Kennou, S. (2003) The interaction of ultrathin nickel films with yttria-stabilized zirconia (100). *Surface Science*, 532, 402-408. doi:10.1016/S0039-6028(03)00115-8
216. Chen-Wiegart, Y.K., Kennouche, D., Cronin, J.S., Barnett, S.A., Wang, J. (2016) Effect of Ni content on the morphological evolution of Ni-YSZ solid oxide fuel cell electrodes. *Appl. Phys. Lett*., 108(8). — 083903. doi:10.1063/1.4942459
217. Shaffir, E., Kauffmann, Y., Riess, I. (2014) Void formation in gold films on yttrium-doped zirconia in the initial stage of de-wetting. *Acta Mater*., 79(15), 59-65. doi:10.1016/j.actamat.2014.07.009
218. Rhee, S.K. (1975) ZrO_2-Pt Interface Reactions. *J. Amer. Ceram. Soc*., 58(11)-12, 540. doi:10.1111/j.1151-2916.1975.tb18790.x
219. Iwamoto, N., Marino, Y., Sera, T. (1989) Joining between zirconias using platinum metal. *Ceram. Eng. and Sci. Prod*., 10(11-12), 1745-1760. doi:10.1002/9780470312568.ch19
220. Mizusaki, J., Tagawa, H., Miyaki, Y., Yamauchi, S., Fueki, K. (1992) Kinetics of the electrode reaction at the CO-CO_2, porous Pt/stabilized zirconia interface. *Solid State Ionics*, 53-56, 126-134. doi:10.1016/0167-2738(92)90374-X
221. Qin, C.D., Yu, C.C., Ngo, H.L., Lim, L.C., Lai, M.C. (1996) Intermetallic phases at the interface of Pd zirconia. Mater. Lett., 26(1-2), 17-19. doi:10.1016/0167-577X(95)00203-0
222. Beck, G., Fischer, H., Mutoro, E., Srot, V., Petrikowski, K., Tchernychova, E., Wuttig, M., Rühle, M., Luerßen, B., Janek, J. (2007) Epitaxial Pt(111) thin film electrodes on YSZ(111) and YSZ(100) — Preparation and characterization. *Solid State Ionics*, 178(5-6), 327-337. doi:10.1016/j.ssi.2007.01.025
223. Mutoro, E., Luerssen, B., Günther, S., Janek, J. Structural, morphological and kinetic properties of model type thin film platinum electrodes on YSZ. Solid State Ionics. — 2008. — 179, 1214-1218. doi:10.1016/j.ssi.2008.03.018
224. Galinski, H., Ryll, T., Elser, P., Rupp, J.L.M., Bieberle-Hütter, A., Gauckler, L.J. (2010) Agglomeration of Pt thin films on dielectric substrates. *Phys. Rev. B*, 82, 235415-1-235415-11. doi:10.1103/PhysRevB.82.235415
225. Toghan, A., Khodari, M., Steinbach, F., Imbihl, R. (2011) Microstructure of thin film platinum electrodes on yttrium stabilized zirconia prepared by sputter deposition. *Thin Solid Films*, 519(22), 8139-8143. doi:10.1016/j.tsf.2011.06.018
226. Beck, G., Janek, J. (2012) Twins within platinum and palladium films on YSZ — Location for hole formation during de-wetting and oxygen exchange. *Solid State Ionics*, 227, 57-65. doi:10.1016/j.ssi.2012.08.010
227. Bruel, C., Laraque, R., Omanovic, S., Coulombe, S., Patience, G.S. (2017) Pt thin film transient mobility over yttria stabilized zirconia. *Thin Solid Films*, 626. — Pages 17-24. doi:10.1016/j.tsf.2017.01.060

228. Shinozaki, N., Sonoda, M., Mukai, K. (1998) Wettability, Surface Tension, and Reactivity of the Molten Manganese/Zirconia-Yttria Ceramic System. *Metallurgical and Materials Transitions A*, 29A, 1121-1125. doi:10.1007/s11661-998-1021-1
229. Shinozaki, N., Kaku, H., Noboritate, T., Mukai, K. (2003) Influence of Pores on Wetting of Alumina- and Zirconia-Base Ceramics by Molten Manganese. *MMTA*, 34, 183-185. doi:10.1007/s11661-003-0219-5
230. Бакунов, О.В., Боровкова, Л.Б., Крищенко, Л.П., Онуфриев, С.В., Пахомов, Е.П., Петухов, В.А. (1995) Взаимодействие диоксидноциркониевого бетона гидратационного твердения с металлическими расплавами. *Огнеупоры*, 11, 2-7.
231. Акопов, Ф.А., Бородина, Т.И., Вальяно, Г.Е., Крищенко, Л.П., Минеев, В.Н., Онуфриев, С.В., Петухов, В.А., Фортов, В.Е., Чернышов, Г.П., Шейндлин, А.Е. (1995) Взаимодействие металлических компонентов расплава активной зоны реактора с диоксидциркониевой керамикой. *Атом. энергия*, 79(6), 468-471.
232. Lin, K.-F., Lin, C.-C. (1998) Interfacial reactions between zirconia and titanium. *Scripta Materialia*, 39(10), 1333-1338. doi:10.1016/S1359-6462(98)00328-5
233. Zhu, J., Kamiya, A., Yamada, T., Shi, W., Naganuma, K., Mukai, K. (2002) Surface Tension, Wettability and Reactivity of Molten Titanium in Ti/Yttria-Stabilized Zirconia System. *Mater. Sci. Eng. A.*, 327(2), 117-127. doi:10.1016/S0921-5093(01)01732-4
234. Lin, K.-F., Lin, C.-C. (1999) Transmission Electron Microscope Investigation of the Interface between Titanium and Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc*., 82, 3179-3185. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02221.x
235. Lin, K.-F., Lin, C.-C. (1999) Interfacial Reactions between Ti-6Al-4V Alloy and Zirconia Mold During Casting. *J. Mater. Sci*., 34, 5899–5906. doi:10.1023/A:1004791125373
236. Suganuma, K., Okamoto, T., Koizumi, M. (1986) Solid-state Bonding of Partially Stabilized Zirconia to Steel with Titanium Interlayer. *J. Mater. Sci. Lett*., 5, 1099-1100. doi:10.1007/BF01742211
237. Ruh, B. (1963) Reactions of zirconia and titanium at elevated temperatures. *J. Am. Ceram. Soc*., 46, 301-307. doi:10.1111/j.1151-2916.1963.tb11735.x
238. Arróyave, R. (2004) *Thermodynamics and Kinetics of Ceramic/Metal Interfacial Interactions*. (Dissertation. Submitted to the Department of Materials Science and Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Materials Science). Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.
239. Kaban, I., Nowak, R., Shuleshova, O., Korpala, B., Bruzda, G., Siewiorek, A., Han, J., H., Sobczak, N., Mattern, N., Eckert, J. (2012) Sessile drop study of Gd–Ti monotectic alloys on ceramic substrates: phase transformations, wetting, and reactivity. *J. Mat. Sci*., 47(24), 8381-8386. doi:10.1007/s10853-012-6775-6
240. Sobczak, N., Turalska, P., Homa, M., Siewiorek, A., Bruzda, G., Nowak, R., Kudyba, A., Kaban, I., Mattern, N., Eckert, J. (2016) High temperature

interaction between liquid Gd-containing alloys and selected oxides. *Proceedings of the 72nd World Foundry Congress 21-25th May 2016, Nagoya, Japan*, 193-194.

241. Turalska, P., Homa, M., Bruzda, G., Sobczak, N., Kaban, I., Mattern, N., Eckert, J. (2017) Wetting behavior and reactivity between liquid Gd and ZrO_2 substrate. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 53(3), 285-293. doi:10.2298/JMMB170815045T
242. Мията С. (1986) Заявка Японии № 61-47775, пр. 04.08.84(59)-164088 МКИ С 04 В 37/00.
243. Hammond, J.P., David, S.A., Santella, M.L. (1988) Brazing Ceramic Oxides to Metals at Low Temperatures. *Weld. J.*, 67, 227-s-232-s.
244. Pak, J.J., Santella, M.L. (1993) Brazing Titanium-Vapor-Coated Zirconia. *Weld. J.*, 72, 165-s-172-s.
245. Santella, M.L., Pak, J.J., Frueran, R.J. (1989) Analysis of microstructures formed by brazing Al_2O_3 and ZrO_2 with Cu-Ag-Ti. Abstr. Pap. Present. 70th AWS Meet, Washington, D.C., Apr. 2-7, 1989, Miami (Fla).
246. Moorhead, A.J., Henson, H.M., Henson, T.J. (1987) The role of interfacial reactions on the mechanical properties of ceramic brazements. *Ceramic Microstructures '86. Mat. Sci. Res*., 21, 949-958. doi:10.1007/978-1-4613-1933-7_94
247. Xue, X.M., Wang, J.T., Sui, Z.T. (1991) Wettability and interfacial reaction of alumina and zirconia by reactive silver-indium base alloy at mid-temperatures. *J. Mater. Sci*., 28(5), 1317-1322.
248. Костюк, Б.Д. (1994) *Звіт по НДДКР № 7.04.01./009-92 "Розробка адгезійно-активних припоїв та технології пайки кераміки на основі ZrO_2 для приладо- та машинобудування"*, керівник проекту Ю.В. Найдич. Київ, ІПМ НАН України.
249. Dixon, D.C. (1994) Zirconia — TZM brazed joints. *J. Mater. Sci. Lett*., 13(7).— P. 472-473. doi:10.1007/BF00540170
250. Hao, H.Q., Wang, Y.L., Jin, Z.H., Wang, X.T. (1995) Joining of zirconia to zirconia using Ag-Cu-Ti filler metal. *Journal of Materials Processing Technology*, 52, 238-247. doi:10.1016/0924-0136(94)01611-4
251. Torvund, T., Grong, Ø., Akselsen, O.M., Ulvensøen, J.H. (1996) A Model for Coupled Growth of Reaction Layers in Reactive Brazing of ZrO_2-Toughened Al_2O_3. *MMTA*, 27A, 3630-3638. doi:10.1007/BF02595454
252. Перевертайло, В.М., Логинова, О.Б., Яцимирский, А.В., Багно, Н.Г., Карбань, В.И. (1998) Исследование закономерностей взаимодействия металлических расплавов с диоксидом циркония. *Сверхтвердые материалы*, 3, 15-22.
253. Tsoga, A., Naoumidis, A., Panagiotis, N. (1998) Wettability under Non-Reactive and Reactive Conditions in the Systems Ni/YSZ and Ni/Ti-TiO_2/YSZ. In Bellosi, A., Kosmač, T., Tomsia, A.P. (Eds.) *Interfacial Science in Ceramic Joining, NATO ASI Series, vol 58* (pp. 79-86). Dordrecht: Springer. doi:10.1007/978-94-017-1917-9_7

254. Nakashima, K., Matsumoto, H., Mori, K. (2000) Effect of Additional Elements Ni and Cr on Wetting Characteristics Of Liquid Cu on Zirconia Ceramics. *Acta mater*., 48, 4677-4681. doi:10.1016/S1359-6454(00)00257-3
255. Chuang, T.H., Yeh, M.S., Chai, Y.H. (2000) Brazing of Zirconia with AgCuTi and SnAgTi Active Filler Metals. *Metall. Mater. Trans. A*, 31, 1591-1597. doi:10.1007/s11661-000-0169-0
256. Sciti, D., Bellosi, A., Esposito, L. (2001) Bonding of zirconia to superalloy with the active brazing technique. *J. Eur. Ceram. Soc*., 21, 45-52. doi:10.1016/S0955-2219(00)00162-X
257. Muolo, M.L., Ferrera, E., Morbelli, L., Passerone, A. (2004) Wetting, spreading and joining in the alumina–zirconia–Inconel 738 system. *Scripta Materialia*, 50, 325-330. doi:10.1016/j.scriptamat.2003.10.015
258. Pimenta, J.S., Buschinelli, A.J.A., Do, Nascimento, R.M., Martinelli, A.E., Remme, J. (2010) Joining of zirconia mechanically metallized with titanium. *Cerâmica*, 56, 212-221. doi:10.1590/S0366-69132010000300002
259. Carneiro, J.M. (2014) *Estudo influência da temperatura de brasagem nas uniões zircônia/aço inox 304 utilizando metalização mecânica.* (Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de PósGraduação), Centro de Tecnologia da Universidade Federal, Rio Grande do Norte.
260. Chung, D.-Y., Heo, Y.-H., Lee, S.-B., Lim, T.-H., Song, R.-H., Shin, D.-R. (2011) Induction brazing for gas sealing of anode-supported tubular solid oxide fuel cells using the nickel based brazing alloy modified by TiH_2. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 1890-1896. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.087
261. Wielage, B., Hoyer, I., Hausner, S. (2012) Induction Brazing of alumina and zirconia with various metals. *IBSC 2012:Proceedings from the 5th International Brazing and Soldering Conference April 22-25, 2012, Las Vegas, Nevada, USA*, 101-108.
262. Wang, N., Wang, D.P., Yang, Z.W., Wang, Y. (2018) Interfacial Microstructure and Formation Mechanism of Zirconia Ceramic and Nb Brazed with Ag-Cu-Ti Powder without and with Mo-Particle-Reinforced. *Materials Science Forum 913*, 913, 542-550. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.913.542
263. Fedotov, I.V., Suchkov, A.N., Sevryukov, O.V., Ivannikov, A.A., Gasnikov P.S., Sannikova, S.N. (2017) Brazing of zirconia-based ceramics to 29NK alloy using CTEMET 1202 amorphous tape brazing alloy. *Welding international*, 31(12), 979-983. doi:10.1080/09507116.2017.1369064
264. Bian, H., Fu, W., Lei, Y.Z., Song, X.G., Liu, D., Cao, J., Feng, J.C. (2018) Wetting and low temperature bonding of zirconia metallized with Sn0.3Ag0.7Cu-Ti alloys. *Ceramics International*, 44, 11456-11465. doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.207
265. Fu, W., Passerone, A., Bian, H., Hu, S., Zhao, Y., Song, X., Wang, M., Valenza, F. (2019) Wetting and interfacial behavior of Sn–Ti alloys on zirconia. *J. Mater. Sci*., 54(1), 812-822. doi:10.1007/s10853-018-2829-8

266. Iwamoto, N., Makino, Y., Yokoo, H. (1989) Interfacial Reaction Between Zirconia and Carbon Steel. *Ceram. Eng. Sci. Proc*., 10(11)-12, 1722-1734. doi:10.1002/9780470312568.ch17
267. Van Helvoort, A.T.J. (1999) *Diffusion bonding of zirconia to austenitic stainless steel*. (Master thesis). Retrieved from: https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:eb1c5599-f117-4518-a687-e2c8fc46485a/datastream/OBJ/download
268. Wittig, D. (2008) *Pressureless infiltrated alumina and zirconia based steel – MMCs* (Dissertation to obtain the degree of Doctor of Engineering). Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik der Technischen Universität Berg, Freiberg.
269. Tucker, M.C., Jacobson, C.P., De, Jonghe, L.C., Visco, S.J. (2006) A braze system for sealing metal-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160, 1049-1057. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.067
270. Liua, G., Qiao, G., Wang, H., Yang, J., Lu, T. (2009) Microstructure and strength of zirconia/stainless steel joints prepared by pressureless active brazing. *Journal of Ceramic Processing Research*,10(4), 567-570. doi:10.36410/jcpr.2009.10.4.567
271. Liu, G.W., Li, W., Qiao, G.J., Wang, H.J., Yang, J.F., Lu, T.J. (2009) Microstructures and interfacial behavior of zirconia/stainless steel joint prepared by pressureless active brazing. *J. Alloys Compd*., 470(1-2), 163-167. doi:10.1016/j.jallcom.2008.02.063
272. Lin, K.L., Singh, M., Asthana, R., Lin, C.H. (2014) Interfacial and mechanical characterization of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless steel joints fabricated using Ag-Cu-Ti interlayers. *Ceram. Int*., 40(1), 2063-2071. doi:10.1016/j.ceramint.2013.07.119
273. Beres, J., Polar, A., Indacochea, J.E. (2006) Joining YSZ to 444 SS by in-situ alloying in a Ni-Ti filler metal for SOFC applications. *Proceedings of the 3rd International Brazing and Soldering Conference*, 125-132.
274. Lin, K.-L., Singh, M., Asthana, R. (2014) Characterization of yttria-stabilized-zirconia/stainless steel joint interfaces with gold-based interlayers for solid oxide fuel cell applications. *J. Eur. Ceram. Soc*., 34(2), 355-372. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.036
275. Singh, M., Shpargel, T.P., Asthana, R. (2008) Brazing of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless steel using Cu, Ag, and Ti-based brazes. *J. Mater. Sci*., 43(1), 23-32. doi:10.1007/s10853-007-1985-z
276. Singh, M., Shpargel, T.P., Asthana, R. (2008) Braze oxidation behavior and joint microstructure in YSZ/steel joints made using palladium brazes for SOFC applications. *Mater. Sci. Eng. A*, 485, 695-702. doi:10.1016/j.msea.2007.08.032
277. Peytour, C., Berther, B., Barbier, F., Revcolevshi, A. (1990) Interface microstructure and mechanical behavior of brazing TA6V/zirconia joints. *J. Mater. Sci. Lett*., 9(10), 1129-1131., doi:10.1007/BF00721864

278. Peytour, C., Barbier, F., Berhet, P., Revcolevschi, A. (1990) Characterization of Al_2O_3/TA6V and ZrO_2/TA6V Ceramic-Metal Interfaces. *J. de Phys*., 51, C1-897-C1-902. doi:10.1051/jphyscol:19901141
279. Lascar, G. (1991) Analyse des reactions pour les assemblages ceramometalliques. *Soudage et techn. connexe,* 45(1-2).— C 10-16.
280. Emiliano, J.V., Correia, R.N., Moretto, P., Peteves, S.D., (1996) Zirconia-Titanium Joint Interfaces. *Materials Science Forum*, 207-209, 145–148. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.207-209.145
281. Agathopoulos, S., Moretto, P., Peteves, S.D, Emiliano, J.V., Correia, R.N. (1997) Brazing of Zirconia to Ti and Ti6Al4V. *Ceram. Trans.*, 77, 75-82.
282. Smorygo, O., Kim, J.S., Kim, M.D., Eom, T.G. (2007) Evolution of the interlayer microstructure and the fracture modes of the zirconia/Cu–Ag–Ti filler/Ti active brazing joints. *Materials Letters*, 61, 613-616. doi:10.1016/j.matlet.2006.05.024
283. Liu, Y.H., Hu, J.D., Zhang, Y.P., Guo, Z.X., Yang, Y. (2012) Effect of parameters on interface of the brazed ZrO_2 ceramic and Ti-6Al-4V joint using Ti-based amorphous filler. *Acta Metall. Sin*., 25(2), 89-94. doi:10.11890/1006-7191-122-89
284. Pimenta, J.S., Buschinelli, A.J.A., Do, Nascimento, R.M., Martinelli, A.E., Reisgen, U. (2012) Brasagem da zircônia metalizada com titânio à liga Ti-6Al-4V. *Cerâmica*, 58(346), 165-173. doi:10.1590/S0366-69132012000200006
285. Pimenta, J.S., Buschinelli, A.J.A., Do, Nascimento, R.M., Martinelli, A.E., Remmel, J. (2013) Brazing of Zirconia to Titanium using Ag-Cu and Au-Ni Filler Alloys. *Soldag. Insp. São Paulo*, 18(04), 349-357. doi:10.1590/S0104-92242013000400007
286. Cao, J., Song, X.G., Li, C., Zhao, L.Y., Feng, J.C. (2013) Brazing ZrO_2 ceramic to Ti–6Al–4V alloy using NiCrSiB amorphous filler foil: Interfacial microstructure and joint properties. *Materials Characterization*, 81, 85-91. doi:10.1016/j.matchar.2013.04.009
287. Wei, S.-H., Lin, C.-C. (2014) Microstructural evolution and bonding mechanisms of the brazed Ti/ZrO_2 joint using an $Ag_{68.8}Cu_{26.7}Ti_{4.5}$ interlayer at 900 °C. *J. Mater. Res*., 29(5), 684-694. doi:10.1557/jmr.2014.30
288. Dai, X., Cao, J., Liu, J., Wang, D., Feng, J. (2015) Interfacial reaction behavior and mechanical characterization of ZrO_2/TC_4 joint brazed by Ag-Cu filler metal. *Mater. Sci. Eng. A*., 646, 182-189. doi:10.1016/j.msea.2015.08.067
289. Hong, B., Hu, S., Song, X., Zhou, Z., Feng, J. (2017) Effect of brazing temperature on interfacial microstructure and mechanical property of Ti60/AgCu/ZrO_2 joint. *Acta Aeronaut. Astronaut. Sin*., 38(12), 421402-421402. doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.069
290. Dai, X., Cao, J., Wang, Z., Wang, X., Chen, L., Huang, Y., Feng, J. (2017) Brazing ZrO_2 ceramic and TC_4 alloy by novel WB reinforced Ag-Cu composite filler: Microstructure and properties. *Ceramics International*, 43, 15296-15305. doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.069

291. Feng, J., Dai, X., Wang, D., Li, R., Cao, J. (2015) Microstructure evolution and mechanical properties of ZrO_2/TiAl joints vacuum brazed by Ag–Cu filler metal. *Mater. Sci. Eng. A*, 639, 739-746. doi:10.1016/j.msea.2015.05.059
292. Rathner, R.C., Green, D.J. (1990) Joining of yttria — tetragonal zirconia polycrystal with an aluminum — zirconium alloy. *J. Amer. Ceram. Soc*, 73(4), 1103-1105. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05165.x
293. Iwamoto, N., Yokoo, H. (1991) Joining of zirconia to metals using Zr-Cu alloy. *Engineering Fracture Mechanics*, 40(5), 931-940. doi:10.1016/0013-7944(91)90254-X
294. Iwamoto, N. (1992) Joining of zirconia using zirconium-based alloys. *J. Mater. Sci*., 27, 441-447. doi:10.1007/BF00543935
295. Shen, P., Zheng, X., Qiu, F., Jiang, Q., Liu, H., Liu, Z. (2011) Temperature Dependence of the Wettability between Glass-Forming Alloy $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ and Polycrystalline ZrO_2. *J. Am. Ceram. Soc*., 94(7), 2162–2170. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04346.x
296. Mei, J., Xiao P. (1999) Joining metals to zirconia for high temperature application. *Scripta Materialia*, 40(5), 578-594. doi:10.1016/S1359-6462(98)00457-6
297. Fedotov, I.V., Suchkov, A.N., Sevryukov, O.V., Ivannikov, A.A., Gasnikov, P.S., Sannikova, S.N. (2017) Brazing of zirconia-based ceramics to 29NK alloyusing CTEMET 1202 amorphous tape brazing alloy. *Welding international*, 31(12), 979-983. doi:10.1080/09507116.2017.1369064
298. Weeks, M.D., Subramanian, R., Vaidya, A., Mumm, D.R. (2015) Defining optimal morphology of the bond coat–thermal barrier coating interface of air-plasma sprayed thermal barrier coating systems. *Surf. Coat. Tech*., 273, 50-59. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.02.012
299. Katyal, D. (2015) Zirconia and Nickel Based Thermal Barrier Coating. *IJIRSET*, 4(5), 2811-2821.
300. Pandian, S.G., Rengarajan, S.P., Babu, T.P., Natarajan, V., Kanagasabesan, H. (2015) Thermal and Structural Analysis of Functionally Graded NiCrAlY/YSZ/Al_2O_3 Coated Piston. *SAE Int. J. Mater. Manuf*., 8(2), 578-585. doi:10.4271/2015-01-9081
301. Yuan, Bo, Harvey, C.M., Thomson, R.C., Critchlow, G.W., Wang, S. (2018) A new spallation mechanism of thermal barrier coatings on aero-engine turbine blades. *Theoretical and Applied Mechanics Letters*, 8(1), 7-11. doi:10.1016/j.taml.2018.01.007
302. Pint, B.A., Wright, I.G., Lee, W.Y., Zhang, Y., Prüßner, K., Alexander, K.B. (1998) Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion. *Mater. Sci. Eng. A*, 245, 201-211. doi:10.1016/S0921-5093(97)00851-4
303. Zhao, C., Luo, L., Xiao, C., Zhao, X., Wang, X., Guo, F., Xiao, P. (2018) The oxidation performance of plasma-sprayed NiAl bond coat: Effect of Hf addition in bond coat and substrate. *Surf. Coat. Tech*., 352, 49-58. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.08.005

304. Audigié, P., Selezneff, S., Rouaix-Vande, Put, A., Estournès, C., Hamadi, S., Monceau, D. (2014) Cyclic Oxidation Behavior of TBC Systems with a Pt-Rich γ-Ni+γ′-Ni_3Al Bond-Coating Made by SPS. *Oxidation of Metals*, 81(1-2), 33-45. doi:10.1007/s11085-013-9417-8
305. Schulz, U., Fritscher, K., Ebach-Stahl, A. (2008) Cyclic behavior of EB-PVD thermal barrier coating systems with modified bond coats. *Surf. Coat. Tech*., 203(5-7), 449-455. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.08.056
306. Yu, C., Liu, H., Jiang, C., Bao, Z., Zhu, S., Wang, F. (2018) Modification of NiCoCrAlY with Pt: Part II. Application in TBC with pure metastable tetragonal (t′) phase YSZ and thermal cycling behavior. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(3), 350-359. doi:10.11902/1005.4537.2019.154
307. Yao, J., He, Y., Wang, D., Peng, H., Guo, H., Gong, S. (2013) Thermal barrier coatings with (Al_2O_3–Y_2O_3)/(Pt or Pt–Au) composite bond coat and 8YSZ top coat on Ni-based superalloy. *Appl. Surf. Sci*., 286, 298-305. doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.075
308. Zhou, X., Xu, Z., Mu, R., He, L., Cao, X. (2014) Thermal barrier coatings with a double-layer bond coat on Ni_3Al based single-crystal superalloy. *J. Alloys Compd*., 591, 41-51. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.040
309. Schmitt-Thomas, K.G., Hertter, M. (1999) Improved oxidation resistance of thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Tech*., 120-121, 84-88. doi:10.1016/S0257-8972(99)00345-X
310. Wang, D., Peng, H., Gong, S., Guo, H. (2014) NiAlHf/Ru: Promising bond coat materials in thermal barrier coatings for advanced single crystal superalloys. *Corrosion Science*, 78, 304-312. doi:10.1016/j.corsci.2013.10.013
311. Tsai, P.-C., Tseng, C.-F., Yang, C.-W., Kuo, I.-C., Chou, Y.-L., Lee, J.-W. (2013) Thermal cyclic oxidation performance of plasma sprayed zirconia thermal barrier coatings with modified high velocity oxygen fuel sprayed bond coatings. *Surf. Coat. Tech*., 228, Supplement 1, s11-s14. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.10.004
312. Nozahic, F., Estournès, C., Carabat, A.L., Sloof, W.G., Van, der, Zwaag, S., Monceau, D., (2018) Self-healing thermal barrier coating systems fabricated by spark plasma sintering. *Materials & Design*, 143, 204-213. doi:10.1016/j.matdes.2018.02.001
313. Mitsueda, T., Norita, T. (1993) Coloring Behavior of Stabilized Zirconia in the Reaction with Active Metal Solder. *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, 162, 137-147.
314. Kuffel, M. (2009) *Active Metal Brazing Joint Strength Correlation •• Post Braze Zirconia Tint as a Qualitative Indicator of Braze Joint Strength ••. VPE White* Retrieved from http://www.vpei.com/wp-content/uploads/AMBZ-Correlation-Between-Post-Braze-Tint-and-Joint-Strength.pdf
315. Wagner, T., Duscher, G., Kirchheim, R. (1999) Decomposition of the ZrO_2 electrolyte in contact with Ni: Structure and chemical composition of the Ni–electrolyte interface. *J. Mater. Res*., 14(8), 3340-3345. doi:10.1557/JMR.1999.0452

316. Hauch, A., Ebbesen, S.D., Jensen, S.H., Mogensen, M. (2008) Solid Oxide Electrolysis Cells: Microstructure and Degradation of the Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Electrode. *J. Electrochem. Soc*., 155(11), B1184-B1193. doi:10.1149/1.2967331
317. Knibbe, R., Traulsen, M.L., Hauch, A., Ebbesen, S.D., Mogensen, M. (2010) Solid Oxide Electrolysis Cells: Degradation at High Current Densities. *J. Electrochem. Soc*., 157(8), B1209-B1217. doi:10.1149/1.3447752
318. Klotz, D., Butz, B., Leonide, A., Hayd, J., Gerthsen, D., Ivers-Tiffée, E. (2011) Performance Enhancement of SOFC Anode Through Electrochemically Induced Ni/YSZ Nanostructures. *J. Electrochem. Soc*., 158(6), B587-B595. doi:10.1149/1.3569727
319. Szász, J., Seils, S., Klotz, D., Störmer, H., Heilmaier, M., Gerthsen, D., Yokokawa, H., Ivers-Tiffée, E. (2017) High-Resolution Studies on Nanoscaled Ni/YSZ *Anodes. Chem. Mater*., 29(12), 5113-5123. doi:10.1021/acs.chemmater.7b00360
320. Hansen, K.V., Chen, M., Jacobsen, T., Thyden, K., Simonsen, S.B., Koch, S., Mogensen, M.B. (2016) Effects of Strong Cathodic Polarization of the Ni-YSZ Interface. *J. Electrochem. Soc*., 163(10), F1217-F1227. doi:10.1149/2.0871610jes
321. Nogi, K., Hiroyuki, T., Kazumi, O. (1990) Effect of applying a DC-voltage on the wettability of zirconia by liquid copper and on copper-zirconia joining. *Materials Transactions*, 31(1), 83—90. doi:10.2320/matertrans1989.31.83
322. Nogi, K., Hiroyuki, T., Kazumi, O. (1990) Effect of Applied DC Voltage on the Wettability of Zirconia by Liquid Iron and Strengthening of Sprayed Zirconia to Iron. *ISIJ International*, 30(12), 1092-1100. doi:10.2355/isijinternational.30.1092
323. Yamazaki, T., Suzumura, A. (1996) Monitoring of Reactive Metal's Diffusion and Reaction at Ag − Cu − Ti/ZrO_2 Brazed Interface. *Mater. Trans., JIM*, 37(5), 1103-1108. doi:10.2320/matertrans1989.37.1103
324. Yang, N., Shen, P., Yang, B., Guo, R., Jiang, Q. (2016) Significant improvement in the wettability of ZrO_2 by molten Al under the application of a direct current. *Materials and Design*, 111, 158-163. doi:10.1016/j.matdes.2016.08.081
325. Yu, L.-T., Shen, P., Yang, B., Guo, R.-F., Zhang, N., Jiang, Q.-C. (2018) Polarity effects on the wettability and interfacial chemistry at Cu–YSZ interface by applying a direct current. *J. Eur. Ceram. Soc*., 38(4), 1790-1795. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.049
326. Сигэнори М., Таданао Х., Каору К. (1983) Заявка Японии № 58-15087, пр. 17.07.81(56)-112694 МКИ С 04 В 37/02, В 32 В 15/20.
327. Sinnamon, K.E., Meier, A.M., Joshi, V.V., (1994) Wetting and Mechanical Performance of Zirconia Brazed with Silver/Copper Oxide and Silver/Vanadium Oxide Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 16(12), 1482-1489. doi:10.1002/adem.201400104

328. Kim, J.Y., Hardy, J.S., Weil, K.S. (2005) Novel Metal-Ceramic Joining for Planar SOFCs. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(6), J52-J58. doi:10.1149/1.1896530
329. Kim, J.Y., Hardy, J.S., Weil, K.S. (2005) Silver-copper oxide based reactive air braze for joining yttria-stabilized zirconia. *J. Mater. Res*., 20(3), 636-643. doi:10.1557/JMR.2005.0088
330. Kuhn, B., Wetzel, F.J., Malzbender, J., Steinbrech, R.W., Singheiser, L. (2009) Mechanical performance of reactive-air-brazed (RAB) ceramic/metal joints for solid oxide fuel cells at ambient temperature. *Journal of Power Sources*, 193(1), 199-202. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.117
331. Li, C. (2013) *Mechanical Behavior and Microstructure of Reactive-Air-Brazed Metal/Ceramic Joints*. (Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation). Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen.
332. Phongpreecha, T., Nicholas, J.D., Bieler, T.R., Qi, Y. (2018) Computational design of metal oxides to enhance the wetting and adhesion of silver-based brazes on yttria-stabilized-zirconia. *Acta Materialia*, 152, 229-238. doi:10.1016/j.actamat.2018.04.024
333. Witoon, T., Chalorngtham, J., Dumrongbunditkul, P., Chareonpanich, M., Limtrakul, J. (2016) CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/ZrO_2 catalysts: Effects of zirconia phases. *Chemical Engineering Journal*, 293, 327-336. doi:10.1016/j.cej.2016.02.069
334. Wang, L.-C., Liu, Q., Chen, M., Liu, Y.-M., Cao, Y., He, H.-Y., Fan, K.-N. (2007) Structural Evolution and Catalytic Properties of Nanostructured Cu/ZrO_2 Catalysts Prepared by Oxalate Gel-Coprecipitation Technique. *J. Phys. Chem. C*., 111, 16549-16557. doi:10.1021/jp075930k
335. Chen, H.-W., White, J.M., Ekerdt, J.G. (1986) Electronic effect of supports on copper catalysts. *J. Catal*., 99(2), 293-303. doi:10.1016/0021-9517(86)90354-4
336. Wang, Y.H., Gao, W.G., Wang, H., Zheng, Y.E., Naab, W., Li, K.Z. (2017) Structure–activity relationships of $Cu–ZrO_2$ catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol: interaction effects and reaction mechanism. *RSC Adv*., 7, 8709-8717. doi:10.1039/C6RA28305E
337. Orlowski, I., Douthwaite, V., Iqbal, J.S., Davies, T.E., Bartley, J.K., Miedziak, P.J., Hirayama, J., Morgan, D.J., Willock, D.J., Hutchings, G.J. (2019) The hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over $Cu\text{-}ZrO_2$ catalysts prepared by a pH-gradient methodology. *Journal of Energy Chemistry*, 36, 15-24. doi:10.1016/j.jechem.2019.01.015
338. Serve, A., Boreave, A., Cartoixa, B., Pajot, K., Vernoux, P. (2019) Synergy between Ag nanoparticles and yttria-stabilized zirconia for soot oxidation. *Appl. Catal. B: Environ*., 242, 140-149. doi:10.1016/j.apcatb.2018.09.069
339. Ilieva, L., Sobczak, J.W., Manzoli, M., Su, B.-L., Andreeva, D. (2005) Reduction behavior of nanostructured gold catalysts supported on mesoporous

titania and zirconia. *Applied Catalysis A: General*, 291(1–2), 85-92. doi:10.1016/j.apcata.2005.01.043

340. Karwacki, C.J., Ganesh, P., Kent, P.R.C., Gordon, W.O., Peterson, G.W., Niu, J.J., Gogotsi, Y. (2013) Structure–activity relationship of Au/ZrO_2 catalyst on formation of hydroxyl groups and its influence on CO oxidation. *J. Mater. Chem. A*, 1, 6051-6062. doi:10.1039/C3TA00081H
341. Falco, M., Canavese, S., Fígoli, N.S. (2001) The calcination temperature after platinum addition and its effect on $Pt/WO_x–ZrO_2$ properties. *Catalysis Communications*, 2(6–7), 207-211. doi:10.1016/S1566-7367(01)00036-X
342. Vu, T.N., Van, Gestel, J., Gilson, J.P., Collet, C., Dath, J.P., Duchet, J.C. (2005) Platinum tungstated zirconia isomerization catalysts: Part I. Characterization of acid and metal properties. *Journal of Catalysis*, 231(2), 453-467. doi:10.1016/j.jcat.2005.01.037
343. Yori, J.C., Parera, J.M. (2000) Influence of the crystalline structure of ZrO_2 on the metallic properties of Pt in $Pt/WO_3–ZrO_2$ catalysts. *Catalysis Letters*, 65, 205-208. doi:10.1023/A:1019050228894
344. Stagg, S.M., Resasco, D.E. (1998) Effect of promoters on supported Pt catalysts for CO_2 reforming of CH_4. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 119, 813-818. doi:10.1016/S0167-2991(98)80532-6
345. Iida, H., Igarashi A. (2006) Structure characterization of $Pt-Re/TiO_2$ (rutile) and $Pt-Re/ZrO_2$ catalysts for water gas shift reaction at low-temperature. *Applied Catalysis A General*, 303(2), 192-198. doi:10.1016/j.apcata.2006.01.040
346. Lizarraga, L., Souentie, S., Mazri, L., Billard, A., Vernoux, P. (2010) Investigation of the CO oxidation rate oscillations using electrochemical promotion of catalysis over sputtered-Pt films interfaced with YSZ. *Electrochemistry Communications*, 12(10), 1310-1313. doi:10.1016/j.elecom.2010.07.007
347. Müller, C.A., Maciejewski, M., Koeppel, R.A., Baiker, A. (1997) Combustion of Methane over Palladium/Zirconia Derived from a Glassy Pd–Zr Alloy: Effect of Pd Particle Size on Catalytic Behavior. *Journal of Catalysis*, 166(1), 36-43. doi:10.1006/jcat.1997.1501
348. Jia, Y., Liu, H. (2015) Selective hydrogenolysis of sorbitol to ethylene glycol and propylene glycol on ZrO_2-supported bimetallic Pd-Cu catalysts. *Chin. J. Catal*., 36(9), 1552-1559. doi:10.1016/S1872-2067(15)60892-0
349. Goldwasser, M.R., Cubeiro, M.L., Da, Silva, M.C., Perez-Zurita, M.J., Leclercq, G., Leclercq, L., Dufour, M., Gengembre, L., Bond, G.C., Hooper, A.D. (1997) Zirconia modified Ru/Al_2O_3 catalysts for the synthesis of oxygenated products from syngas. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 107, 15-22. doi:10.1016/S0167-2991(97)80310-2
350. Tonbul, Y., Akbayrak, S., Özkar, S. (2018) Nanozirconia supported ruthenium(0) nanoparticles: Highly active and reusable catalyst in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 287-294. doi:10.1016/j.jcis.2017.11.037

351. Ruppert, A.M., Niewiadomski, M., Grams, J., Kwapinski, W. (2014) Optimization of Ni/ZrO_2 catalytic performance in thermochemical cellulose conversion for enhanced hydrogen production. *Appl. Catal. B: Environ*., 145, 85-90. doi:10.1016/j.apcatb.2013.01.010
352. Jia, X., Zhang, X., Rui, N., Hu, X., Liu, C.-J. (2018) Structural effect of Ni/ZrO_2 catalyst on CO_2 methanation with enhanced activity. *Appl. Catal. B: Environ*., 244, 159-169. doi:10.1016/j.apcatb.2018.11.024
353. Singha, R.K., Shukla, A., Yadav, A., Adak, S., Iqbal, Z., Siddiqui, N., Bal, R. (2016) Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline $Ni–ZrO_2$ catalyst. *Applied Energy*, 178, 110-125. DOI:10.1016/j.apenergy.2016.06.043
354. Seo, J.G., Youn, M.H., Song, I.K. (2007) Effect of SiO_2-ZrO_2 supports prepared by a grafting method on hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas over Ni/SiO_2-ZrO_2 catalysts. *Journal of Power Sources*, 168(1), 251-257. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.02.084
355. Li, W., Nie, X., Jiang, X., Zhang, A., Ding, F., Liu, M., Liu, Z., Guo, X., Song, C. (2017) ZrO_2 support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO_2 methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 397-408. doi:10.1016/j.apcatb.2017.08.048
356. Terock, M., Konrad, C.H., Popp, R., Völkl, R., Yang, F., McComb, D.W., Mills, M.J., Glatzel, U. (2016) Tailored platinum-nickel nanostructures on zirconia developed by metal casting, internal oxidation and dealloying. *Corrosion Science*, 112, 246-254. doi:10.1016/j.corsci.2016.06.010
357. Linch, C.T. (2013) *Hafnium oxide. High Temperature Oxides: Oxides of Rare Earths, Titanium, Zirconium, Hafnium, Niobium and Tantalum, part II* (pp. 194-216) Allen M. Alper: Elsevier.
358. Гемпел, К.А. (2013) *Справочник по редким металлам*. Москва: Рипол Классик.
359. Curtis, C.E., Doney, L.M., Johnson, J.R. (1954) Some Properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide. *J. Am. Ceram. Soc*. ,37(10), 458-465. doi:10.1111/j.1151-2916.1954.tb13977.x
360. Kubaschewski-von Goldbeck, O. (1981) “Phase Diagrams”, in Hafnium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys. *Atomic Energy Review*, Special Issue 8(112), 57-118.
361. Mukherji, A.K. (2013) *Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium: International Series of Monographs in Analytical Chemistry*. Elsevier.
362. Panlsh, M.B., Reif, L. (1963) Thermodynamics of the vaporization of Hf and HfO_2; dissociation energy of HfO. *J. Chem. Phys*., 38, 253-256. doi:10.1063/1.1733473
363. Wolten, G.M. (1963) Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. *American Ceramic Society Journal*, 46, 418-422. doi:10.1111/j.1151-2916.1963.tb11768.x

364. Ohnysty, B., Rose, F.K. (1964) Thermal expansion Measurements on thoria and hafnia to 4500° F. *Amerlcam Ceramic Society Journal*, 47, 398-400. doi:10.1111/j.1151-2916.1964.tb13840.x
365. Stanfield, O.M. (1965) Thermal expansion of polycrystalline HfO_2-ZrO_2 solid solutions. *American Ceramic Society Journal*, 48, 436-437. doi:10.1111/j.1151-2916.1965.tb14787.x
366. Ruh, R., Garrett, H.J., Domagala, R.P., Tallan, N.M. (1968) The system zirconia-hafnia. *American Ceramic Society Journal*, 51, 23-27. doi:10.1111/j.1151-2916.1968.tb11822.x
367. Luo, X., Zhou, W., Ushakov, S.V., Navrotsky, A., Demkov, A.A. (2009) Monoclinic to Tetragonal Transformations in Hafnia and Zirconia: A Combined Calorimetric and Density Functional Study. *Physical review. B*, 80, 134119–1-134119–13. doi:10.1103/PhysRevB.80.134119
368. Delamarre, C., Perez y Jorba, M. (1965) Le systeme chaux oxyde de hafnium. *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires*, 2, 313-315.
369. Kharton, V.V., Yaremchenko, A.A., Naumovich, E.N., Marques, F.M.B. (2000) Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union III. HfO_2-, CeO_2- and ThO_2-based oxides. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 4(5), 243-266. doi:10.1007/s100080050202
370. Ushakov, S., V., Navrotsky, A., Helean, K., B. (2007) Energetics of Defect Fluorite and Pyrochlore Phases in Lanthanum and Gadolinium Hafnates. *J. Am. Ceram. Soc*., 90(4),1171–1176.
371. Gao, L., Zhou, L., Feng, J., Bai, L., Li, C., Liu, Z., Soubeyroux, J.-L., Lu, Y. (2012) Stabilization of cubic structure in Mn-doped hafnia. *Ceramics International*, 38(3), 2305-2311. doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.082
372. Scheiecher, R.W., Wilder, D.R., Moeller, H. (1977) The System HfO_2–Eu_2O. *J. Am. Ceram. Soc*., 60(11)–12, 501–504. doi:10.1111/j.1151-2916.1977.tb14092.x
373. Yamada, T., Yoshimura, M., Somiya, S. (1986) Redetermination of the Solidification Points of Al_2O_3, Y_2O_3, and HfO_2 by Digital Pyrometry with an Arc-Imaging Furnace. *High Temp – High Press*., 18, 377–88.
374. Shevthenko, A.V., Lopato, L.M. TA (1985) Method Application to the Highest Refractory Oxide Systems Investigation. *Thermochim. Acta*, 93, 537–540. doi:10.1016/0040-6031(85)85135-2
375. Coutures, J.P., Coutures, J. (1987) The System HfO_2-TiO_2. *J. Am. Ceram. Soc*., 70(6), 383–387. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb05655.x
376. Yamada, T., Mizuno, M., Ishizuka, T., Noguchi, T., (1988) Liquidus Curve Measurement in the System Zirconia–Hafnia. Advances in Ceramics. *Science and Technology of Zirconia III*, 24, 959–964.
377. Wei, Z., Ushakov, S.V., Navrotsky, A. (2012) Yttria-stabilized hafnia: Thermochemistry of formationand hydration of nanoparticles. *J. Mater. Res*., 27(7), 1022-1028. doi.org/10.1557/jmr.2012.31

378. Lee, C.-K., Cho, E., Lee, H.-S., Hwang, C.S., Han, S. (2008) First-principles study on doping and phase stability of HfO_2. *Phys. Rev. B*, 78(1), 012102-1–012102. doi:10.1103/PhysRevB.78.012102
379. Böscke, T., S., Govindarajan, S., Kirsch, P., D., Hung, P., Y., Krug, C., Lee, B., H., Heitmann, J., Schröder, U., Pant, G., Gnade, B., E., Krautschneider, W., H. (2007) Stabilization of higher-κκ tetragonal HfO_2 by SiO_2 admixture enabling thermally stable metal-insulator-metal capacitors. *Appl. Phys. Lett*., 91, 072902. doi:10.1063/1.2771376
380. Zhao, X., Vanderbilt, D. (2002) First-principles Study of Electronic and Dielectric Properties of ZrO_2 and HfO_2. *MRS Proceedings*, 747, 72. T5.2./N7.2. doi:10.1557/PROC-747-T5.2/N7.2
381. Tang, C. (2009) *First principles studies of point defects in HfO_2 and Si-HfO_2 interfaces* (Doctoral Dissertations). University of Connecticut, Storrs.
382. Debernardi, A. (2012) Ab initio study of phase transition and dielectric constants of high-κ HfO_2 as a function of Ge alloying. *Phys. Rev. B*, 85, 024109. doi:10.1103/PhysRevB.85.024109
383. Ibergaze`ne, H., Alperrine, S., Diot, C. (1995) Yttria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: The influence of hafnia addition on TBC structure and high-temperature behaviour. *Journal of Materials Science*, 30(4), 938-951. doi:10.1007/BF01178428
384. Matsumoto, K., Yoshiyasu, I., Ishiwata, Y. (2003) Thermal conductivity and sintering behavior of hafnia-based thermal barrier coating using EB-PVD. *Proceedings of the International Gas Turbine Congress 2003 Tokyo*, 1-6.
385. Zhu, D., Miller, R.A. (2004) Thermal conductivity of advanced ceramic thermal barrier coatings determined by a steady-state laser heat-flux approach. NASA/TM-2004-213040. Retrieved from http://www.eyoungindustry.com/uploadfile/file/20161115/20161115052349_62126.pdf
386. Acosta, W.A., Bhatt, R.T., Brewer, D.N., Zhu, D. (2004) High temperature materials research is leading to improved turbine engine efficiency. *The AMPTIAC Quarterly*, 8(4), 126-130.
387. Shandalov, M., McIntyre, P.C. (2009) Size-dependent polymorphism in HfO_2 nanotubes and nanoscale thin films. *J. Appl. Phys*., 106(8), 084322-084322–5. https://doi.org/10.1063/1.3243077
388. Zeng, Q., Oganov, A.R., Lyakhov, A.O., Xie, C., Zhang, X., Zhang, J., Zhu, Q., Wei, B., Grigorenko, I. (2014) Evolutionary search for new high-k dielectric materials: methodology and applications to hafnia-based oxides. *Acta crystallographica. Section C*, 70(2), 76-84. doi:10.1107/S2053229613027861
389. Oshima, Y., Sun, Y., Kuzum, D., Sugawara, T., Saraswat, C.K., Pianetta, P., McIntyre, P.C. (2008) Chemical Bonding, Interfaces, and Defects in Hafnium Oxide⁄Germanium Oxynitride Gate Stacks on Ge(100). *J. Electrochem. Soc*., 155(12), G304-G309. doi:10.1149/1.2995832

390. Tang, W. M., Leung, C. H., & Lai, P. T. (2012) A Study on Hydrogen Reaction Kinetics of Pt/HfO_2/SiC Schottky-Diode Hydrogen Sensors. InTech. doi: 10.5772/33297
391. Wang, Y., Yeow, J.T.W. (2009) Humidity sensing of ordered macroporous silicon with HfO_2 thin film surface coating. *IEEE Sens. J*., 9, 541–547. doi:10.1016/j.snb.2010.06.010
392. Rempe, J., L., Knudson, D., L., Condie, K., G., Curtis, Wilkins, S. (2006) Thermocouples for High-Temperature In-Pile Testing. *Nuclear Technology*, 156(3), 320-331. doi:10.13182/NT06-A3794
393. Keller, H.W., Shallenberger, J.M., Hollein, D.A., Hott, A.C. (1982) Development of Hafnium and Comparison with Other Pressurized Water Reactor Control Rod Materials. *Nuclear Technology*, 59(3), 476-482. doi:10.13182/NT82-A33005
394. Tyrpekl, V., Holzhäuser, M., Hein, H., Vigier, J.-F., Somers, J., Svor, P. (2014) Synthesis of dense yttrium-stabilised hafnia pellets for nuclear applications by spark plasma sintering. *Journal of Nuclear Materials*, 454(1-3), 398-404. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.08.029
395. Bancheri S.F., Klug F.J., Bewlay B.P. (2010) US Patent No. 7,845,390 B2.
396. Каблов, Е.Н., Толорайя, В.Н. (2012) ВИАМ – основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ. *Авиационные материалы и технологии*, 5, 105-117.
397. Tikhonravov, A.V., Trubetskov, M.K., Amotchkina, T.V., DeBell, G., Pervak, V., Krasilnikova-Sytchkova, A., Grilli, M.L., Ristau, D. (2011) Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production. *Applied Optics*, 50(9), C75-C85. doi:10.1364/AO.50.000C75
398. Karaduman, I., Acar, S. (2017) The gas sensing properties of hafnium oxide thin films depending on the annealing environment. *Modern Physics Letters B*, 31(2), 1750284. doi:10.1142/S0217984917502840
399. Radamés, R.M., Alejandro, V.Z., Romero, M. (2017) Structural Characterization and computational approach to doped hafnium oxide nano crystals for thermo and photoluminescence applications. *MRS Advances*, 2, 2793-2798. doi:10.1557/adv.2017.547
400. Shinoda M. (2003) Patent N: WO2003034417 A1.
401. Demkov, A. (2006) Thermodynamic stability and band alignment at a metal-high-k dielectric interface. *Physical Review B*, 74, 085310.
402. Lucovsky, G., Whitten, J.L. (2007) Metal gate electrodes: Theoretical studies of Zr/ZrO_2 and Hf/HfO_2 interfaces. *Surface Science*, 601(18), 4138-4143. doi:10.1016/j.susc.2007.04.057
403. O'Hara, A., Bersuker, G., Demkov, A.A. (2014) Assessing hafnium on hafnia as an oxygen getter. *J. Appl. Phys*., 115(18), 183703-183703-8. doi:10.1063/1.4876262
404. Grassman, T.J., Bishop, S.R., Kummel, A.C. (2009) Density functional theory study of first-layer adsorption of ZrO_2 and HfO_2 on Ge (1 0 0). *Microelectron. Eng*., 86(3), 249-258. https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.12.087

405. Cho, E., Han, S. (2011) Electronic structure of Pt/HfO_2 interface with oxygen vacancy. *Microelectron. Eng*., 88(12), 3407-3410.
406. Bradley, S.R., McKenna, K.P., Shluger, A.L. (2013) The behaviour of oxygen at metal electrodes in HfO_2 based resistive switching devices. *Microelectron. Eng*., 109, 346-350. doi:10.1016/j.mee.2013.03.132
407. Liu, Y.W., Ouyang, X.P., Durakiewicz, T., Halas, S., Wang, X.F. (2015) Impact of nitrogen on effective work function of metal/oxide stack: A first-principles study of the Pt/HfO_2 interface. *Solid State Communications*, 207, 44-48. doi:10.1016/j.ssc.2015.01.017
408. Noh, H.K., Oh, Y.J., Chang, K.J. (2012) Effect of O-vacancy defects on the Schottky barrier heights in Ni/SiO_2 and Ni/HfO_2 interfaces. *Physica B: Condensed Matter*., 407(15), 2907-2910. doi:10.1016/j.physb.2011.08.079
409. Zhong, K., Xu, G., Zhang, J.-M., Liao, R., Huang, Z. (2016) Effects of intrinsic defects on effective work function for Ni/HfO_2 interfaces. *Mater. Chem. Phys*., 174, 41-53. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.02.049
410. Mailliart, O. (2015) France Patent WO2015092317 A1.
411. Brissonneau, L., Trabuc, P., Chabert, C., Matonne, T., Sassoulas, H., Bianchi, F. (2017) *Joining steel to yttria doped hafnia with a reactive brazing for a potentiometric oxygen sensor in sodium: ECerS2017, 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society*, Budapest, Hungary.
412. Blaz, L., Kaneko, J., Sugamata, M. (2003) Microstructural evolution in mechanically alloyed Al-heavy-metal oxide composites. *Mater. Chem. Phys*., 81(2–3), 387-389. doi:10.1016/S0254-0584(03)00028-2
413. Chain, C.Y., Ferrari, S., Damonte, L.C., Martinez, J.A., Pasquevich, A.F. (2012) Evolution of the quadrupole hyperfine interaction while milling a Si-HfO_2 blend. *J. Alloys Compd*., 536, Supp. 1, 50-54. doi.org:10.1016/j.jallcom.2012.02.082
414. Fillot, F., Chenevier, B., Maîtrejean, S., Audier, M., Chaudouët, P., Bochu, B., Sénateur, J.P., Pisch, A., Mourier, T., Monchoix, H., Guillaumot, B., Passemard, G., (2003) Investigations of the interface stability in HfO_2–metal electrodes. *Microelectron. Eng*., 70(2–4), 384-391.
415. Perng, T.-H., Chien, C.-H., Chen, C.-W., Lehnen, P., Chang, C.-Y. (2004) High-density MIM capacitors with HfO_2 dielectrics. *Thin Solid Films*, 469–470, 345-349. doi:10.1016/j.tsf.2004.08.148
416. Kim, J., Lee, S., Lee, K., Na, H., Mok, I.-S., Kim, Y., Ko, D.-H., Sohn, H. (2013) RESET-first bipolar resistive switching due to redox reaction in ALD HfO_2 films. *Microelectron. Eng*., 112, 46-51. doi:10.1016/j.mee.2013.05.014
417. Briggs, B.D., Bishop, S.M., Leedy, K.D., Cady, N.C. (2014) Characterization of hafnium oxide resistive memory layers deposited on copper by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 562, 519-524. doi:10.1016/j.tsf.2014.04.084
418. Feng, X., Dong, S., Wong, H., Yu, D., Pey, K.L., Shubhakar, K., Lau, W.S. (2016) Effects of thermal annealing on the charge localization characteristics of HfO_2/Au/HfO_2 stack. *Microelectronics Reliability*, 61, 78-81. doi:10.1016/j.microrel.2016.02.012

419. Chen, P., Chang, K., Chang, T., Tsai, T., Pan, C., Chu, T., Chen, M., Huang, H., Lo, I., Zheng, J., Sze, S.M. (2016) Bulk Oxygen–Ion Storage in Indium–Tin–Oxide Electrode for Improved Performance of HfO_2-Based Resistive Random Access Memory. *Electron Device Letters*, 37(3), 280-283. doi:10.1109/LED.2016.2522085
420. Sokolov, A.S., Jeon, Y.-R., Kim, S., Ku, B., Lim, D., Han, H., Chae, M.G., Lee, J., Ha, B.G., Choi C. (2018) Influence of oxygen vacancies in ALD HfO_{2-x} thin films on non-volatile resistive switching phenomena with a Ti/HfO_{2-x}/Pt structure. *Appl. Surf. Sci*., 434, 822-830. doi:10.1016/j.apsusc.2017.11.016
421. Ku, B., Abbas, Y., Kim, S., Sokolov, A.S., Jeon, Y.-R., Choi, C. (2019) Improved resistive switching and synaptic characteristics using Ar plasma irradiation on the Ti/HfO_2 interface. *J. Alloys Compd*., 797, 277-283. doi:10.1016/j.jallcom.2019.05.114
422. Kuo, C.T., Kwor, R., Jones, K.M. (1992) Study of sputtered HfO_2 thin films on silicon. *Thin Solid Films*, 213(2), 257-264. doi:10.1016/0040-6090(92)90291-I
423. He, G., Fang, Q., Liu, M., Zhang, L.D. (2004) The structural and interfacial properties of HfO_2/Si by the plasma oxidation of sputtered metallic Hf thin films. *Journal of Crystal Growth*, 268(1–2), 155-162. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.05.038
424. Fang, Q., Liaw, I.I., Modreanu, M., Hurley, P.K., Boyd, I. (2005) Post deposition UV-induced O_2 annealing of HfO_2 thin films. *Microelectronics Reliability*, 45(5–6), 957-960. doi:10.1016/j.microrel.2004.11.017
425. Nakajima, K., Joumori, S., Suzuki, M., Kimura, K., Osipowicz, T., Tok, K.L., Zheng, J.Z., See, A., Zhang, B.C. (2004) Characterization of HfO_2/Si(0 0 1) interface with high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy. *Appl. Surf. Sci*., 237(1–4), 416-420. doi:10.1016/j.apsusc.2004.06.087
426. Lu, J., Aarik, L., Sundqvist, J., Kukli, K., Hårsta, A., Carlsson, J.-O. (2005) Analytical TEM characterization of the interfacial layer between ALD HfO_2 film and silicon substrate. *Journal of Crystal Growth*, 273(3–4), 510-514. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.09.064
427. Zaharescu, M., Teodorescu, V.S., Gartner, M., Blanchin, M.G., Barau, A., Anastasescu, M. (2008) Correlation between the method of preparation and the properties of the sol–gel HfO_2 thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2–9), 409-415 doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.097
428. Wang, X.F., Li, Q., Lee, P.F., Dai, J.Y., Gong, X.G. (2010) Characterization of the interface between the Hf-based high-k thin film and the Si using spatially resolved electron energy-loss spectroscopy. *Micron*., 41(1), 15-19. doi:10.1016/j.micron.2009.07.009
429. Filatova, E.O., Sokolov, A.A., Ovchinnikov, A.A., Tveryanovich, S.Y., Savinov, E.P., Marchenko, D.E., Afanas'ev, V.V., Shulakov, A.S. (2010) XPS and depth resolved SXES study of HfO_2/Si interlayers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 181(2–3), 206-210. doi:10.1016/j.elspec.2010.04.005

430. Aygun, G., Cantas, A., Simsek, Y., Turan, R. (2011) Effects of physical growth conditions on the structural and optical properties of sputtered grown thin HfO_2 films. *Thin Solid Films*, 519(17), 5820-5825. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.189
431. Shih, C.-F., Hsiao, C.-Y., Hsiao, Y.-C., Chen, B.-C., Leu, C.-C. (2014) Evidence of change in crystallization behavior of thin HfO_2 on Si: Effects of self-formed SiO_2 capping layer. *Thin Solid Films*, 556, 291-293. doi:10.1016/j.tsf.2014.01.023
432. Cho, M., Park, J., Park, H., Hwang, C.S., Jeong, J., Hyun, K.S. (2002) Chemical interaction between atomic-layer-deposited HfO_2 thin films and the Si substrate. *Applied Physics Letters*, 81, 334-336. doi:10.1063/1.1492320
433. Yu, H.Y., Wu, N., Li, M.F., Zhu, C.X., Cho, B.J., Kwong, D.-L., Tung, C.H., Pan, J.S., Chai, J.W., Wang, W.D., Chi, D.Z., Ang, C.H., Zheng, J.Z., Ramanathan, S. (2002) Thermal stability of $(HfO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ on Si. *Applied Physics Letters*, 81(19), 3618-3620. doi:10.1063/1.1519733
434. Toyoda, S., Okabayashi, J., Kumigashira, H., Oshima, M., Ono, K., Niwa, M., Usuda, K., Hirashita, N. (2004) Chemistry and band offsets of HfO_2 thin films on Si revealed by photoelectron spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 137–140, 141-144. doi:10.1016/j.elspec.2004.02.083
435. Lee, P.F., Dai, J.Y., Chan, H.L.W., Choy, C.L. (2004) Two-step interfacial reaction of HfO_2 high-k gate dielectric thin films on Si. *Ceramics International*, 30(7), 1267-1270. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.048
436. Essary, C., Howard, J.M., Craciun, V., Craciun, D., Singh, R.K. (2004) Kinetics of interfacial layer formation during deposition of HfO_2 on silicon. *Thin Solid Films*, 450(1), 111-113. doi:10.1016/j.tsf.2003.10.048
437. He, G., Liu, M., Zhu, L.Q., Chang, M., Fang, Q., Zhang, L.D. (2005) Effect of postdeposition annealing on the thermal stability and structural characteristics of sputtered HfO_2 films on Si (1 0 0). *Surface Science*, 576(1–3), 67-75. doi:10.1016/j.susc.2004.11.042
438. Jeong, S.-W., Lee, H.J., Kim, K.S., You, M.T., Roh, Y., Noguchi, T., Xianyu, W., Jung, J. (2007) HfO_2 gate insulator formed by atomic layer deposition for thin-film-transistors. *Thin Solid Films*, 515(12), 5109-5112. doi:10.1016/j.tsf.2006.10.083
439. Ogawa, A., Iwamoto, K., Ota, H., Morita, Y., Ikeda, M., Nabatame, T., Toriumi,A. (2007) 0.6nm-EOT high-k gate stacks with $HfSiO_x$ interfacial layer grown by solid-phase reaction between HfO_2 and Si substrate. *Microelectron. Eng*., 84(9–1)0, 1861-1864. doi:10.1016/j.mee.2007.04.005
440. Huang, L.-Y., Li, A.-D., Zhang, W.-Q., Li, H., Xia, Y.-D., Wu, D. (2010) Fabrication and characterization of La-doped HfO_2 gate dielectrics by metal-organic chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci*. —. — 256(8), 2496-2499. doi:10.1016/j.apsusc.2009.10.094
441. Aguirre, B., Vemuri, R.S., Zubia, D., Engelhard, M.H., Shutthanandan, V., Bharathi, K., Kamala, Ramana, C.V. (2011) Growth, microstructure and electrical properties of sputter-deposited hafnium oxide (HfO_2) thin films grown

using a HfO_2 ceramic target. *Appl. Surf. Sci.*, 257(6), 2197-2202. doi:10.1016/J.APSUSC.2010.09.072

442. Fu, W.-E., Chang, C.-W., Chang, Y.-Q., Yao, C.-K., Liao, J.-D. (2012) Reliability assessment of ultra-thin HfO_2 films deposited on silicon wafer. *Appl. Surf. Sci*., 258(22), 8974-8979. doi:10.1063/1.2358841
443. Fu, W.-E., Chang, Y.-Q., Chang, C.-W., Yao, C.-K., Liao, J.-D. (2013) Mechanical properties of ultra-thin HfO_2 films studied by nano scratches tests. *Thin Solid Films*, 529, 402-406. doi:10.1016/j.tsf.2012.05.053
444. Nath, M., Roy, A. (2016) Interface and electrical properties of ultra-thin HfO_2 film grown by radio frequency sputtering. *Physica B: Condensed Matter*., 482, 43-50. doi:10.1016/j.physb.2015.12.007
445. Yamamoto, T., Morita, N., Sugiyama, N., Karen, A., Okuno, K. (2003) Characterization of high-k gate dielectric films using SIMS. *Appl. Surf. Sci*., 203–204, 516-519. doi:10.1016/S0169-4332(02)00725-0
446. Renault, O., Samour, D., Rouchon, D., Holliger, Ph., Papon, A.-M., Blin, D., Marthon, S. (2003) Interface properties of ultra-thin HfO_2 films grown by atomic layer deposition on SiO_2/Si. *Thin Solid Films*, 428(1–2), 190-194. doi:10.1016/S0040-6090(02)01198-7
447. Mitchell, D.R.G., Aidla, A., Aarik, L. (2006) Transmission electron microscopy studies of HfO_2 thin films grown by chloride-based atomic layer deposition. Appl. Surf. Sci., 253(2), 606-617. doi:10.1016/j.apsusc.2005.12.133
448. Fu, W.-E., Chang, Y.-Q. (2011) Layer structure variations of ultra-thin HfO_2 films induced by post-deposition annealing. *Appl. Surf. Sci*., 257(17), 7436-7442. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.132
449. Gao, J., He, G., Zhang, J.W., Deng, B., Liu, Y.M. (2015) Annealing temperature modulated interfacial chemistry and electrical characteristics of sputtering-derived HfO_2/Si gate stack. *J. Alloys Compd*., 647, 322-330. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.157
450. Gusev, E.P., Cabral, C., Copel, M., D'Emic, C.P., Gribelyuk, M.A. (2003) Ultrathin HfO_2 films grown on silicon by atomic layer deposition for advanced gate dielectrics applications. *Microelectron. Eng*., 69(2–4), 145-151. doi:10.1016/S0167-9317(03)00291-0
451. Yang, P.-C., Chang, T.-C., Chen, S.-C., Su, H.-H., Lu, J., Huang, H.-C., Gan, D.-S., Ho, N.-J. (2011) Improvement on low-temperature deposited HfO_2 film and interfacial layer by high-pressure oxygen treatment. *Solid-State Electronics*, 62(1), 128-131. doi:10.1016/j.sse.2011.03.012
452. Liu, M., He, G., Zhu, L.Q., Fang, Q., Li, G.H., Zhang, L.D. (2006) Microstructure and interfacial properties of HfO_2–Al_2O_3 nanolaminate films. *Appl. Surf. Sci*., 252(18), 6206-6211. doi:10.1016/j.apsusc.2005.08.022
453. Li, Q., Wang, S.J., Ng, T.H., Chim, W.K., Huan, A.C.H., Ong, C.K. (2006) High-thermal-stability $(HfO_2)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ film fabricated by dual-beam laser ablation. *Thin Solid Films*, 504(1–2), 45-49. doi:10.1016/j.tsf.2005.09.037
454. Tan, T., Liu, Z., Lu, H., Liu, W., Yan, F. (2009) Chemical structure and electrical properties of sputtered HfO_2 films on Si substrates annealed by rapid

thermal annealing. *Vacuum*, 83(9), 1155-1158. doi:10.1016/j.vacuum.2009.02.012

455. Xiong, Y.-H., Tu, H.-L., Wei, F., Wang, L., Du, J. (2009) Cube-on-cube epitaxy of Gd_2O_3-doped HfO_2 films on Si(1 0 0) substrates by pulse laser deposition. *Journal of Crystal Growth*, 312(1). — 15, 41-43. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.09.049
456. Chen, S., Liu, Z.-T., Feng, L.-P., Che, X.-S., Zhao, X. (2014) Effect of ytterbium inclusion in hafnium oxide on the structural and electrical properties of the high-k gate dielectric. *Journal of Rare Earths*, 32(6), 580-584. doi:10.1016/S1002-0721(14)60111-3
457. Wei, H.H., He, G., Chen, X.S., Cui, J.B., Zhang, M., Chen, H.S., Sun, Z.Q. (2014) Interfacial thermal stability and band alignment of $Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$/Si gate stacks grown by atomic layer deposition. *J. Alloys Compd*., 591, 240-246. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.152
458. Liang, H., Xu, J., Zhou, D., Wang, X., Liu, X., Chu, S., Liu, X. (2017) Structure and electrical properties of pure and yttrium-doped HfO_2 films by chemical solution deposition through layer by layer crystallization process. *Materials & Design*, 120, 376-381. doi:10.1021/am506525s
459. Khomenkova, L., Korsunska, N., Labbé, C., Portier, X., Gourbilleau, F. (2019) The peculiarities of structural and optical properties of HfO_2-based films co-doped with silicon and erbium. *Appl. Surf. Sci*., 471, 521-527. doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.251
460. Kakiuchi, T., Ikeda, K., Mase, K., Nagaoka, S.-I. (2019) Local valence electronic states of silicon (sub)oxides on HfO_2/Si-(sub)oxide/Si(110) and $HfSi_2$/Si-(sub)oxide/Si(110) Islands. *Surface Science*, 681, 9-17. doi:10.1016/j.susc.2018.10.024
461. Nam, S., Nam, S.-W., Yoo, J.-H., Ko, D.-H. (2003) Interface control by modified sputtering on Pt/HfO_2/Si system. *Materials Science and Engineering: B*, 102(1–3), 123-127. doi:10.1016/S0921-5107(03)00017-5
462. Tan, R., Azuma, Y., Kojima, I. (2005) X-ray photoelectron spectroscopic analysis of HfO_2/Hf/SiO_2/Si structure. *Appl. Surf. Sci*. —. — 241(1–2), 135-140. doi:10.1016/j.apsusc.2004.09.030
463. Cantas, A., Aygun, G., Turan, R. (2014) Impact of incorporated oxygen quantity on optical, structural and dielectric properties of reactive magnetron sputter grown high-κ HfO_2/Hf/Si thin film. *Appl. Surf. Sci*., 318, 199-205. doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.077
464. Zhang, Y., Xu, J., Zhou, D.-Y., Wang, H.-H., Lu, W.-Q., Choi, C.-K. (2018) Effects of Hf buffer layer at the Y-doped HfO_2/Si interface on ferroelectric characteristics of Y-doped HfO_2 films formed by reactive sputtering. *Ceram. Int*., 44(11), 12841-12846. doi:10.1016/j.ceramint.2018.04.093
465. Tan, R., Azuma, Y., Kojima, I. (2005) Influence of thickness of Hf buffer layer on the interfacial structures of sputtered HfO_2 on SiO_2/Si. *Appl. Surf. Sci*., 244(1–4), 21-25. doi:10.1016/j.apsusc.2004.10.061

466. Song, W., Yoshitake, M., Tan, R., Kojima, I. (2007) Band bending and band alignment at $HfO_2/HfSi_xO_y/Si$ interfaces. *Appl. Surf. Sci*., 253(7), 3508-3511. doi:10.1016/j.apsusc.2006.07.054
467. Caymax, M., Elshocht, S.V., Houssa, M., Delabie, A., Conard, T., Meuris, M., Heyns, M.J., Dimoulas, A., Spiga, S., Fanciulli, M., Seo, J.W., Goncharova, L.V. (2006) HfO_2 as gate dielectric on Ge: Interfaces and deposition techniques. *MSEB*, 135(3), 256-260. doi:10.1016/j.mseb.2006.08.016
468. Lee, H., Lee, D.H., Kanashima, T., Okuyama, M. (2008) Characteristics improvement of HfO_2/Ge gate stack structure by fluorine treatment of germanium surface. *Appl. Surf. Sci*., 254(21), 6932-6936. doi:10.3938/jkps.59.2503
469. Lucovsky, G., Seo, H., Long, J.P., Chung, K.-B., Vasic, R., Ulrich, M. (2009) Defect states in HfO_2 on deposited on Ge(1 1 1) and Ge(1 0 0) substrates. *Appl. Surf. Sci*., 255(13–14), 6443-6450. doi:10.1016/j.apsusc.2008.09.070
470. Venkata, Rao, G., Kumar, M., Rajesh, T.V., Rama, Koti, Reddy, D.V., Anjaneyulu, D., Sainath, B., Jagadeesh, Chandra, S.V. (2018) Investigations on the Nitride Interface Engineering at HfO_2/Ge stacks for MOS devices. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 650-656. doi:10.1016/j.matpr.2017.11.129
471. Wiemer, C., Baldovino, S., Lamagna, L., Perego, M., Schamm-Chardon, S., Fanciulli, M. (2011) Structural and electrical properties of Er-doped HfO_2 and of its interface with Ge (0 0 1). *Microelectron. Eng*., 88(4), 415-418. doi:10.1016/j.mee.2010.10.032
472. Hosoi, T., Hideshima, I., Tanaka, R., Minoura, Y., Yoshigoe, A., Teraoka, Y., Shimura, T., Watanabe, H. (2013) Ge diffusion and bonding state change in metal/high-k/Ge gate stacks and its impact on electrical properties. *Microelectron. Eng*., 109, 137-141. doi:10.1016/J.MEE.2013.03.115
473. Maeng, W.J., Oh, I.-K., Kim, W.-H., Kim, M.-K., Lee, C.-W., Lansalot-Matras, C., Thompson, D., Chu, S., Kim, H. (2014) Atomic layer deposition of CeO_2/HfO_2 gate dielectrics on Ge substrate. *Appl. Surf. Sci*., 321, 214-218. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.025
474. Park, T.J., Kim, S.K., Kim, J., H., Park, J., Cho, M., Lee, S.W., Hong, S.H., Hwang, C.S. (2005) Electrical properties of high-k HfO_2 films on $Si_{1-x}Ge_x$ substrates. *Microelectron. Eng*., 80, 222-225. doi:10.1016/j.mee.2005.04.072
475. Jeong, S.H., Roh, Y., Lee, N.-E., Yang, C.-W. (2005) Effects of annealing temperature on the characteristics of silicate/HfO_2 insulator formed on the p-$Si/Si_{0.8}Ge_{0.2}$ and p-$Si/Si_{0.8}Ge_{0.2}$/intrinsic-Si (20Å) substrates. *Surf. Coat. Tech*., 200(1–4), 258-263. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.025
476. Schamm-Chardon, S., Coulon, P.E., Lamagna, L., Wiemer, C., Baldovino, S., Fanciulli, M. (2011) Combining HRTEM–EELS nano-analysis with capacitance–voltage measurements to evaluate high-κ thin films deposited on Si and Ge as candidate for future gate dielectrics. *Microelectron. Eng*., 88(4), 419-422. doi:10.1016/j.mee.2010.10.012

477. Yang, Y., Jin, C.G., Wu, Z.F., Wu, X.M., Zhuge, L.J., Yu, T. (2014) Local structure and energy-band alignment of HfO_2 and HfO_2–La_2O_3 on strained $Si_{0.65}Ge_{0.35}$. *J. Alloys Compd*., 606, 68-72. doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.193
478. Park, T.J., Kim, J.H., Jang, J.H., Seo, M., Na, K.D., Hwang, C.S. (2007) Enhancement in thermal stability of atomic layer deposited HfO_2 films by using top Hf metal layer. *Microelectron. Eng*., 84(9–1)0, 2226-2229. doi:10.1016/j.mee.2007.04.082
479. Tsai, C.-H., Lai, Y.-S., Chen, J.S. (2009) Thermal stability of hafnium and hafnium nitride gates on HfO_2 gate dielectrics. *J. Alloys Compd*., 487(1–2), 687-692. doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.040
480. Gribelyuk, M.A., Cabral, C., Gusev, E.P., Narayanan, V. (2007) Interfacial microstructure of $NiSi_x$/HfO_2/SiO_x/Si gate stacks. *Thin Solid Films*, 515(13), 5308-5313. doi:10.1016/j.tsf.2007.01.005
481. Ragnarsson, L.-Å., Chiarella, T., Togo, M., Schram, T., Absil, P., Hoffmann, T. (2011) Ultrathin EOT high-κ/metal gate devices for future technologies: Challenges, achievements and perspectives (invited). *Microelectron. Eng*., 88(7), 1317-1322. doi:10.1016/j.mee.2011.03.121
482. Matveyev, Yu., Zenkevich, A.V., Lebedinskii, Yu., Thiess, S., Drube, W. (2011) Effect of biasing at elevated temperature on the electronic structure of Pt/HfO_2/Si stacks. *Microelectron. Eng*., 88(7), 1353-1356. doi:10.1016/j.mee.2011.03.104
483. Bertaud, T., Walczyk, D., Walczyk, C., Kubotsch, S., Sowinska, M., Schroeder, T., Wenger, Ch., Vallée, C., Gonon, P., Mannequin, C., Jousseaume, V., Grampeix, H. (2012) Resistive switching of HfO_2-based Metal–Insulator–Metal diodes: Impact of the top electrode material. *Thin Solid Films*, 520(14), 4551-4555. doi:10.1016/j.tsf.2011.10.183
484. Nichau, A., Schäfer, A., Knoll, L., Wirths,S., Schram, T., Ragnarsson, L.-A., Schubert, J., Bernardy, P., Luysberg, M., Besmehn, A., Breuer, U., Buca, D., Mantl, S. (2013) Reduction of silicon dioxide interfacial layer to 4.6 Å EOT by Al remote scavenging in high-κ/metal gate stacks on Si. *Microelectron. Eng*., 109, 109-112. doi:10.1016/j.mee.2013.03.066
485. Lu, Q., Huang, R., Lan, X., Chi, X., Lu, C., Li, C., Wu, Z., Li, J., Han, G., Yan, P. (2016) Amazing diffusion depth of ultra-thin hafnium oxide film grown on n-type silicon by lower temperature atomic layer deposition. *Materials Letters*, 169, 164-167. doi:10.1016/j.matlet.2016.01.087
486. Yoshida, S., Lin, D., Vais, A., Alian, A., Franco, J., El, Kazzi, S., Mols, Y., Miyanami, Y., Nakazawa, M., Collaert, N., Watanabe, H., Thean, A. (2016) Systematic study of interfacial reactions induced by metal electrodes in high-k/InGaAs gate stacks. *Appl. Phys. Lett*., 109. — 172101. doi:10.1063/1.4965854
487. Do, H.B., Luc, Q.H., Ha, M.T.H., Huynh, S.H., Nguyen, T.A., Lin, Y.C., Chang, E.Y. (2017) Study of the interface stability of the metal (Mo, Ni, Pd)/HfO_2/AlN/InGaAs MOS devices. *AIP Advances*, 7, 085208–1-085208-6. doi:10.1063/1.4986147

488. Pan, J., Xu, Q., Fang, L., Tu, G., Fu, Y., Che, G., Zhang, F., Zhu, W., (2019) Ru nanoclusters supported on HfO_2@CN derived from NH_2-UiO-66(Hf) as stable catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone. *Catalysis Communications*, 128, 105710. doi:10.1016/j.catcom.2019.105710
489. Gullapalli, S.K. (2014) *Gadolinia Doped Hafnia (Gd_2O_3-HfO_2) Thermal Barrier Coatings For Gas Turbine Applications.* (Dissertation). Faculty of the Graduate School of The University, El Paso, Texas.
490. Devoino, O.G., Okovity, V.V. (2015) Plasma thermal barrier coatings based on zirconium dioxide with high thermal stability. *Science & Technique*, 1, 35-39.
491. Harder, B.J. (2020) Oxidation performance of Si-HfO_2 environmental barrier coating bond coats deposited via plasma spray-physical vapor deposition. *Surf. Coat. Tech.*, 384, 125311. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.125311
492. Писаренко, Г.С., Трощенко, В.Т. (1961) *Статистичні теорії міцності та їх застосування для металокерамічних матеріалів*. К.: Видавництво АН УРСР.
493. Weibull, W.A. (1951) A statistical distribution of wide applicability. *J. Appl. Mech*., 18(3), 293-297.
494. Писаренко, Г.С., Яковлев, А.П., Матвеев, В.В. (1988) *Справочник по сопротивлению материалов*. Киев: Наукова думка.
495. Bale C.W., Bélisle E. (2012) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymt.ca/reacweb.htm
496. Bale C.W., Bélisle E. (2015) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Fe-Ni.jpg&dir=FTlite
497. Au-Fe Phase Diagram and Database (GeDb for FactSage) (2018). Retrieved from http://www.rccm.co.jp/factsage/gedb/au-elem/aufe/aufe.html
498. Bale C.W., Bélisle E. (2018) *Fact-Web suite of interactive programs. Retrieved from* http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Fe-Ti.jpg&dir=FSstel
499. Bale C.W., Bélisle E. (2018) Fact-Web suite of interactive. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Fe-Ti-O_TiO2-FeO-TiO15_1500C.jpg&dir=FToxid
500. Bale C.W., Bélisle E. (2018) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Fe-Ti-O_FeO-TiO2_a(Fe)=1.jpg&dir=FToxid
501. Jacob, K.T., Rajitha, G. (2010) Role of entropy in the stability of cobalt titanates. J. *Chem. Thermodynamics*, 42(7), 879-885. doi:10.1016/j.jct.2010.02.016
502. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ag-Cu.jpg&dir=SGTE2014
503. Сидоренко, Т.В. (2008) Исследование смачивания функциональной керамики расплавами титансодержащих сплавов. *Металлофизика и новейшие технологии*, 30, спецвып, 163-168.

504. Найдіч, Ю.В., Дуров, О.В., Костюк, Б.Д. (2004) Закономірності та особливості змочування та контактної взаємодії оксидноцирконієвих матеріалів з металевими розплавами. *Доповіді Національної академії наук Україн,* 8, 106-112.
505. Bale C.W., Bélisle E. (2020) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Cu-Zr.jpg&dir=FTlite
506. Bale C.W., Bélisle E. (2016) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ni-V.jpg&dir=FScopp
507. Bale C.W., Bélisle E. (2018) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Nb-Ni.jpg&dir=FTlite
508. Bale C.W., Bélisle E. (2018) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Cu-V.jpg&dir=FTlite
509. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Cu-Nb.jpg&dir=FTlite
510. Stefanic, G., Music, S. (2001) Thermal behavior of the amorphous precursors of the HfO_2-Fe_2O_3 system. *Thermochimica acta*, 373(1), 59-67. doi:10.1016/S0040-6031(01)00455-5
511. Villars, P., Prince, A., Okamoto, H. (1996) *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. Materials Park, OH: ASM INTERNATIONAL.
512. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ag-Ti.jpg&dir=FTlite
513. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Cu-Ti.jpg&dir=FTlite
514. Красовский, В.П., Феночка, Б.В., Чувашов, Ю.Н. (1992) Контактное взаимодействие титансодержащих расплавов с дифторидами щелочно-земельных металлов. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. , 28, 26-30.
515. Zhang, W., Chen, W.-Z., Sun, J.-Y., Jiang, Z.-Y. (2013) Theoretical prediction of ion conductivity in solid state HfO_2. *Chin. Phys. B*, 22(1), 016601 (1-6). doi:10.1088/1674-1056/22/1/016601
516. Schulman, J.H., Compton, W.D. (1962) *Color Centers in Solids*. Oxford: Pergamon Press.
517. Knoner, G., Reimann, K., Rower, R., Sodervall, U., Schaefer, H.E. (2003) Enhanced oxygen diffusivity in interfaces of nanocrystalline ZrO_2.Y_2O_3. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 1;100(7), 3870-3873. doi: 10.1073/pnas.0730783100

518. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Pd-Zr.jpg&dir=SGnobl
519. Okamoto, H.J. (2012) Ge-Zr (Germanium-Zirconium). Phase Equilib. Diffus., 33(5), 423. doi:10.1007/s11669-012-0081-5
520. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Si-Zr.jpg&dir=FTlite
521. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Sn-Zr.jpg&dir=FTlite
522. Pötzschke, M., Schubert, K. (1962) The Structure of Systems Homologous and Quasi-Homologous To T^4 -B^3. I. The Systems Titanium-Gallium, Zirconium-Gallium, and Hafnium-Gallium. *Z. Metallkd*., 53(7), 474-489 (in German).
523. Куликова, Т.В., Моисеев, Г.К., Ильиных, Н.И. (2001) Термодинамические свойства интерметаллидов системы Ni-Ti и Ni-Zr. *Изв. Челябинского научного центра*, 1, 41-46.
524. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Cu-Hf.jpg&dir=SGTE2014
525. Bale C.W., Bélisle E. *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Hf-Si.jpg&dir=SGTE2014
526. Saenko, I., Ilatovskaia, M., Savinykh, G., Fabrichnaya, O. (2018) Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the ZrO_2–TiO_2 system. *J. Am. Ceram. Soc*., 101, No 1. — |P. 386–399. doi:10.1111/jace.15176
527. Найдич, Ю.В., Габ, И.И., Костюк, Б.Д., Стецюк, Т.В., Куркова, Д.И., Дукаров, С.В. (2007) Нанопленки металлов в процессах соединения (пайки) керамических материалов. *Доповіді Національної академії наук України*, 5, 97-104.
528. Frumkin, A. (1923) Zur Theorie der Elektrokapillaritat. II. *Ztschr. phys. Chem.*, 103(1/2), S. 55–70.
529. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSstel/Cr-Ni.jpg
530. Taylor, J.R., Dinsdale, A.T. (1990) A thermodynamic assessment of the Ni-O, Cr-O and Cr-Ni-O systems using the ionic liquid and compound energy models. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 81(5), 354-366.
531. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Cu-Ni.jpg&dir=BINARY
532. Lu, F.-H., Fang, F.-X., Chen, Y.-S. (2001) Eutectic Reaction Between Copper Oxide and Titanium Dioxide. *J. Eur. Ceram. Soc*., 21(8), 1093-1099. doi:10.1016/S0955-2219(00)00298-3

533. Ran S., Winnubst, A.J.A., Koster, H., de, Veen, P.J., Blank, D.H.A. (2007) Sintering behaviour and microstructure of 3Y-TZP + 8 mol% CuO nano-powder composite. *J. Eur. Ceram. Soc*., 27(2-3), 683-687. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.039
534. Войтович, Р.Ф., Головко, Э.И., Францевич, И.Н. (1980) *Высокотемпературное окиснение металлов и сплавов: справочник*. Киев: Наук. думка.
535. Weil, K.S., Rice, J.P. (2005) Substrate effects on the high-temperature oxidation behavior of a gold-based braze filler metal. *Scripta Materialia*, 52, No 11, 1081-1085. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.02.010
536. Zhang, Y., Feng, D., He, Z.-Y., Chen, X.-C. (2006) Progress in Joining Ceramics to Metals. *J. Iron Steel Res. Int*., 13, No 2, 1-5. doi:10.1016/S1006-706X(06)60032-0
537. Li, J., Xiao, P. (2001) Joining ceramic to metal using a powder metallurgy method for high temperature applications. *J. Mater. Sci*., 36(6), 1383-1387. doi:10.1023/A:1017503503711
538. Xiong, H.-P., Dong, W., Chen, B., Kang, Y.-S., Kawasaki, A., Okamura, H., Watanabe, R. (2008) Wettability of Ni–V, Co–V, and Ni–Cr–V system brazing alloys on Si_3N_4 ceramic and interfacial reactions. *Mater. Sci. and Eng.: A*, 474(1-2), 376-381. doi:10.1016/j.msea.2007.04.026
539. McDermid, J.R., Pugh, M.D., Drew, R.A.L. (1989) The Interaction of Reaction-Bonded Silicon Carbide and INCONEL 600 with a Nickel-Based Brazing Alloy. *Metallurgical Transactions A*, 20, 1803-1810. doi:10.1007/BF02663211
540. Koltsov, A., Hodaj, F., Eustathopoulos, N. (2008) Brazing of AlN to SiC by a Pr silicide: Physicochemical aspects. *Mater. Sci. and Eng.: A*, 495(1-2), 259-264. doi:10.1016/J.MSEA.2007.11.092
541. Xiong, H.-P., Mao, W., Xie, Y.-H., Guo, W.-L., Li, X.-H., Cheng, Y.-Y. (2007) Brazing of SiC to a wrought nickel-based superalloy using CoFeNi(Si, B)CrTi filler metal. *Materials Letters*, 61, 4662-4665. doi:10.1016/j.matlet.2007.03.003
542. Blugan, G., Kuebler, J., Bissig, V., Janczak-Rusch, J. (2007) Brazing of silicon nitride ceramic composite to steel using SiC-particle-reinforced active brazing alloy. *Ceram. Int*., 33, 1033-1039. doi:10.1016/j.ceramint.2006.03.010
543. Xiong, H.-P., Chen, B., Kang, Y.-S., Mao, W., Kawasaki, A., Okamura, H., Watanabe, R. (2007) Wettability of Co–V, and PdNi–Cr–V system alloys on SiC ceramic and interfacial reactions. *Scr. Mater*., 56, 173-176. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.08.067
544. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ni-Pd.jpg&dir=SGnobl
545. Shalz, M.L., Dalgleish, B.J., Tomsia, A.P., Cannon, R.M., Glaeser, A.M. (1994) Ceramic joining III. Bonding of alumina via Cu/Nb/Cu interlayers. *J. Mater. Sci*., 29, 3678-3690. doi:10.1007/BF00357335

546. Marks, R.A., Sugar, J.D., Glaeser, A.M. (2001) Ceramic joining IV. Effects of processing conditions on the properties of alumina joined via Cu/Nb/Cu interlayers. *J. Mater. Sci*., 36(23), 5609-5624. doi:10.1023/A:1012565600601
547. Marks, R.A., Chapman, D.R., Danielson, D.T., Glaeser, A.M. (2000) Joining of alumina via copper/niobium/copper interlayers. *Acta Mater*., 48(18)–19, 4425-4438. doi:10.1016/S1359-6454(00)00229-9
548. Габ, И.И., Журавлев, В.С., Куркова, Д.И., Стецюк, Т.В., Найдич, Ю.В. (1997) Контактное взаимодействие оксидных материалов с тугоплавкими металлами при высокотемпературной твердофазной сварке давлением. *Порошковая металлургия*, 7-8, 69-74.
549. Morozumi, S., Kikuchi, M., Nishino, T. (1981) Bonding mechanism between alumina and niobium. *J. Materials Science*, 16, 2137-2144. doi:10.1007/BF00542374
550. Каракозов, Э.С., Котелкин, И.С., Матвеев, Г.Н., Меркулов, В.А., Шоршоров, М.Х. (1968) О механизме образования соединения при сварке в твердом состоянии керамики из окиси алюминия с ниобием. *Физика и химия обработки материалов*, 3, 123-128.
551. Альтман, М.Б., Арбузов, Ю.П., Бабичев, Б.И., Белов, А.Ф. (1973) *Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов: справочное руководство.* Москва: Металлургия.
552. Bale C.W., Bélisle E. (2014) *Fact-Web suite of interactive programs*. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Ti.jpg&dir=FTlite
553. Ciach, R. (1998) *Advanced Light Alloys and Composites*. *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Advanced Light Metals and Composites*. Dordrecht: Springer.