

Національна академія наук України
Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича

ДУРОВ ОЛЕКСІЙ ВІКТОРОВИЧ

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

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

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2025

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича Національної академії наук України.

Науковий консультант: академік НАН України, доктор технічних наук, професор **Найдіч Юрій Володимирович**, зав. відділом контактних явищ та паяння неметалевих матеріалів Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук
Лобанов Віктор Васильович
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

доктор хімічних наук
Томашик Василь Миколайович
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України

доктор технічних наук
Верховлюк Анатолій Михайлович
Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України

Захист відбудеться «___» _____ 2025 р. о _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3.

Автореферат розісланий „___” _____ 2025 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук

Красовський В. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 пробію дозволяють використовувати HfO_2 як ізолятор (в конденсаторах, метал-кисень-напівпровідникових транзисторах, мемрісторах 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 pp.); III-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, металоокисневою 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 pp.); III-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 pp.); III-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, металоокисневою 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 pp.); III-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 pp.); III-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 pp.); III-5-24 «Дослідження фізико-хімічних властивостей припоїв на основі багатоконпонентних 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 pp.).

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 ($\text{ZrO}_2/\text{Cu}/\text{ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{Cu}/\text{Mo}$, $\text{ZrO}_2/\text{Cu-Ga}/\text{ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{Ni}/\text{ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{Ni-Cr}/\text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{Mo}$, $\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{HfO}_2$, $\text{HfO}_2/\text{Ni}/\text{HfO}_2$, $\text{HfO}_2/\text{Ni-Cr}/\text{HfO}_2$). 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.); *II 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 Scopus (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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і основні задачі дослідження, показано наукову новизну та практичну цінність роботи.

Перший розділ присвячений адгезійним явищам: загальним закономірностям контакту рідини та твердого тіла, особливостям взаємодії твердих оксидів з рідкими металами, методам з'єднання неметалевих матеріалів. Представлений літературний огляд робіт, в яких розглядалися контактні процеси на межах металів і сплавів з TiO_2 , ZrO_2 або HfO_2 .

Ступінь змочування характеризується крайовим кутом змочування і визначається фізико-хімічною взаємодією на поверхні розділу фаз. Рівноважний крайовий кут змочування може бути вирахований за рівнянням Юнга $\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тр}}}{\sigma_{\text{рг}}}$, де θ – крайовий кут змочування, σ – поверхневі натяги на межах тверде тіло (т), рідина (р) і газ (г). Енергетичною характеристикою змочування є робота адгезії $W_A = \sigma_{\text{тг}} + \sigma_{\text{рг}} - \sigma_{\text{тр}}$, або $W_A = \sigma_{\text{рг}} \times (1 + \cos \theta)$. Ці рівняння виведені для рівноважних систем, однак застосовуються і для систем рідкий метал / тверде тіло, в яких рівновагу ще не досягнуто. Це пов'язано з квазістатичною рівновагою, тобто, якщо рідина встигає прийняти форму, відповідну рівноважній для миттєвих значень поверхневих натягів, то і крайовий кут змочування в цей момент буде рівноважним.

Рідина змочує тверді поверхні за рахунок Ван-дер-Ваальсових або хімічних сил, у випадку металевих розплавів Ван-дер-Ваальсові сили надто

слабкі, щоб суттєво знизити поверхневий натяг на межі твердого тіла та рідини, таким чином змочування може бути забезпечене лише хімічною взаємодією.

Тверді оксиди краще змочуються металами, які мають високу спорідненість до кисню. Згідно хімічній теорії змочування метал взаємодіє у першу чергу з киснем твердого оксиду, оскільки на оксидних поверхнях присутні переважно аніони, тому що мають більший розмір. Таким чином, змочування визначається конкурентною взаємодією атомів металевого розплаву та катіонів оксиду з поверхневими аніонами. Змочуванню сприяє формування на поверхні оксиду реакційного шару з окисленого металу розплаву, тому присутність кисню в розплаві може покращити змочування.

Неметалеві матеріали з'єднують механічним закріпленням, склеюванням, дифузійним зварюванням, паянням оксидними припоями, металевими припоями з попередньої металізацією або безпосередньо — із застосуванням адгезійно-активних сплавів. Найкращу якість з'єднань забезпечує паяння металевими припоями. При безпосередньому паянні для підвищення адгезії припоїв до оксидів в їх склад вводять такі добавки, як Ti, Zr, V тощо.

Критерії якості паяного з'єднання визначаються умовами його роботи. Основна характеристика з'єднань це міцність.

TiO₂ являє собою амфотерний оксид, існує в декількох модифікаціях. Через особливості структури утворює фази з дефіцитом кисню (TiO_{2-x}).

Завдяки високому коефіцієнту заломлення TiO₂ застосовується як відбілювач і замутнювач, в оптичних покриттях, ювелірній справі. TiO₂-кераміка має низьку міцність, проте застосовується в електроніці та електротехніці, оскільки TiO₂ є напівпровідником n-типу, а також як біоматеріал.

Щільний контакт TiO₂ з металами зустрічається в електродах сенсорів і варисторів, покриттях на металевих підкладках тощо. Тому особливості взаємодії TiO₂ з металами потребують вивчення.

TiO₂ є носієм металу каталізаторів, тому багато робіт присвячено взаємодії тонких плівок і мікрочастинок металів з TiO₂. Для контакту TiO₂ з перехідними металами вперше описано ефект сильної взаємодії металу з підкладкою.

Інтенсивність взаємодії металу з TiO₂ та змочуваність TiO₂ металом помітно корелюють зі спорідненістю металу до кисню. Добре охарактеризована нуклеація тонких покриттів на TiO₂. Помітні тенденції до епітаксiального росту металевих покриттів. Якщо метал окислюється при контакті з TiO₂, відбувається також відновлення підкладки до TiO_{2-x}. Іноді істотним є вплив середовища, особливо присутність кисню.

Змочування TiO₂ в макромасштабах досліджено лише для алюмінію та його сплавів, дані в різних роботах суттєво відрізняються. Вивчення взаємодії на макрорівні може дати додаткові відомості про взаємодію TiO₂ з металом.

ZrO₂ існує в трьох поліморфних модифікаціях, для запобігання об'ємних інверсій при фазових переходах його стабілізують в високотемпературній

формі, для чого додають структурно близькі оксиди. Електронеутральність кристалу зберігається завдяки утворенню кисневих вакансій.

Характерна для ZrO_2 флюоритна структура забезпечує можливість переміщення аніонів пустотами катіонних тетраедрів. Це, разом з наявністю кисневих вакансій, обумовлює високотемпературну електропровідність ZrO_2 .

ZrO_2 теж може утворювати фази з дефіцитом кисню до 30 %. Електрична нейтральність кристалу зберігається завдяки утворенню фарбен-центрів (вакансій, що утримують електрон або два).

ZrO_2 використовується як вогнетрив, в високотемпературних нагрівачах та як твердий електроліт, як конструкційний матеріал, у виробництві кисневих електродів, захисних покриттів, волокон, лез, біокераміки, в ювелірній справі.

Контактна взаємодія ZrO_2 з металами вивчена значно краще, ніж для TiO_2 . Зазначена важлива роль спорідненості металу до кисню, спостерігалася взаємодія металу з Zr в структурі оксиду. При контакті з активними металами ZrO_2 втрачав кисень, відбувалося формування нестехіометричних фаз (ZrO_{2-x}).

Для паяння ZrO_2 -кераміки широко застосовуються металеві припої з активним компонентом, найчастіше титаном, формування на міжфазній границі оксидів титану забезпечує адгезію. ZrO_2 застосовується у термобар'єрних покриттях, де адгезія до суперсплаву обумовлена формуванням перехідного прошарку Al_2O_3 .

При розробці високотемпературних електрохімічних пристроїв вивчався вплив струму на взаємодію ZrO_2 з металами. Важливу роль відіграє висока рухливість аніонів та можливість утворення дефіциту кисню в структурі ZrO_2 .

ZrO_2 використовується як носій металевих частинок в каталізаторах, зазначено вплив на контактну взаємодію спорідненості металу до кисню, складу та структури ZrO_2 , умов виготовлення та роботи каталізатора. Спостерігалися ознаки сильної взаємодії, коаксіальні ефекти.

Деякі аспекти взаємодії ZrO_2 з металами вивчені мало: роль стехіометрії, застосування метал-кисневої технології, взаємозв'язок електричних та адгезійних явищ. Існує потреба високотемпературних з'єднань ZrO_2 -кераміки.

Для Hf має місце лантаноїдне стиснення (зменшення радіусів атомів та іонів через недостатнє екранування заряду ядра 4f-електронами), тому атомні та іонні радіуси Hf і Zr близькі і ці елементи є аналогами. Область гомогенності HfO_2 досить широка, як і для ZrO_2 , можливий дефіцит кисню. Найбільшою відмінністю між HfO_2 і ZrO_2 є температури фазових переходів, які для HfO_2 приблизно на 600 °C вищі. HfO_2 теж можна стабілізувати додаванням структурно близьких оксидів.

Завдяки вищим температурам плавлення і фазових перетворень, HfO_2 привабливіший за ZrO_2 в деяких областях: термобар'єрні покриття, електрохімічні пристрої. HfO_2 використовують у мікроелектроніці як ізолятор, в ядерній енергетиці як поглинач нейтронів, як вогнетрив, для виготовлення лінз, призм, вікон, плівкових покриттів, у ювелірній справі.

В багатьох областях застосування з'єднання матеріалів на основі HfO_2 з металом — термобар'єрні покриття, контакти в електронних пристроях, паливних елементах, конденсаторах, оправы ювелірних виробів тощо.

HfO_2 застосовується не так широко, як ZrO_2 і TiO_2 , тому його взаємодія з металами досліджена значно менше. В теоретичних роботах зазначена переважна взаємодія активних металів з киснем HfO_2 , також ймовірно утворення зв'язків металу з катіонами гафнію, вакансіями. Для паяння HfO_2 -кераміки застосовують активні припої, що містять Ti або Zr . При контакті HfO_2 з Al та Si зазначено окислення цих металів, формування фаз систем Hf-Al , Hf-Si-O . HfO_2 застосовується в мемристорах, приладах метал-оксид-напівпровідник, де міжфазна взаємодія відіграє істотну роль. Для інертних металів взаємодія слабка, активні формують перехідні шари та схильні до взаємодифузії. На міжфазній границі HfO_2/Si можуть формуватися оксиди, силікати, силіциди. Ge реагує з HfO_2 набагато інтенсивніше, ніж Si , утворюються GeO , германіди, германати. Між плівкою HfO_2 та сплавами Si-Ge виявляють усі фази системи Hf-Si-Ge-O . Зазначено взаємний вплив процесів на обох міжфазних границях систем метал/ HfO_2 /напівпровідник.

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

У другому розділі описані методики проведення досліджень, досліджувані матеріали та використане обладнання.

Змочування вивчалось за методом лежачої краплі в вакуумі або на повітрі. Зсувну міцність з'єднань вимірювали на спеціальному пристрої, що забезпечував умови, максимально близькі до чистого зсуву.

Дослідження методами СЕМ та рентгенографії проводилися в лабораторіях Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (м. Київ) та в Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences (PAS) (Krakow).

Основні об'єкти досліджень: монокристали TiO_2 та частково стабілізованого Y_2O_3 ZrO_2 , TiO_2 -кераміка (рутил), кераміка на основі ZrO_2 та HfO_2 , частково стабілізованих Y_2O_3 .

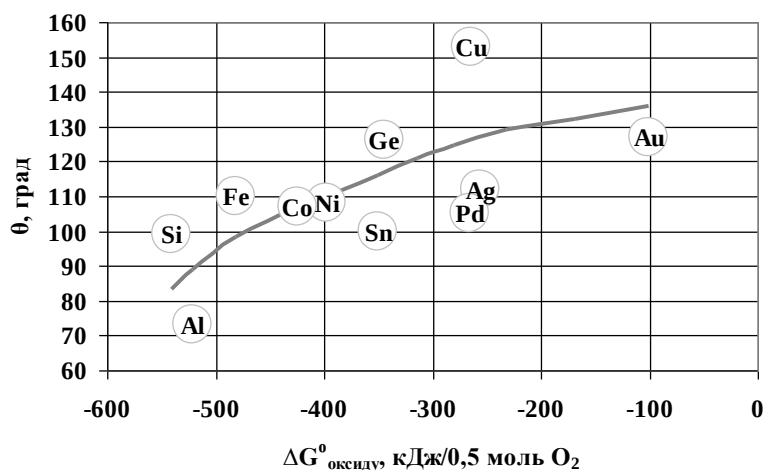
В експериментах по змочуванню і для сплавів-основ використовувалися високочисті (не нижче 99,997 %) метали: Cu , Ga , Sn , Ge , Ag , Ni , Fe , Co , Pt , Pd , Cr , в якості активних добавок — йодидні Ti та Zr , V марки ВЕЛ, високочистий Nb , TiH технічної чистоти. Випробовували стандартні припої систем Ag-Cu-Ti та Cu-Sn-Pb-Ti . Жаростійка сталь 30ХГСА, Mo та Nb були обрані як металеві частини з'єднань. Інертні сплави готувалися шляхом вакуумної переплавки.

У третьому розділі досліджено взаємодію TiO_2 з металевими розплавами. Вивчено змочування TiO_2 чистими металами (таблиця 1).

Спостерігалася загальна кореляція між змочуванням та спорідненістю металу до кисню (рис. 1). Відносно слабке змочування TiO_2 розплавом Si пояснюється утворенням летючого SiO , що руйнує контакт.

Таблиця 1. Змочування монокристалічного рутилу деякими чистими металами

Метал	T, °C	θ , °	$\Delta G^0_{\text{окси́ду}}$ кДж/0,5 моль O ₂
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

**Рис. 1.** Залежність змочування рутилу металом від спорідненості металу до кисню

Виявлено утворення шлаку при контакті TiO₂ з розплавом Fe, що спостерігалось також для сплавів систем Fe-Ni, Fe-Au, Fe-Ti. Шлак виникає при ~ 1380 °C, це близько до температури плавлення FeO. За допомогою СЕМ у застиглому шлаку виявили Fe та Ti, рентгенівські дослідження спеченої у вакуумі суміші порошків TiO₂ та Fe виявили фазу псевдобрукіту Fe₃Ti₃O₁₀, який утворюється при взаємодії FeO і TiO_{2-x} в присутності металевого заліза. Таким чином, друга рідина виникає внаслідок окислення Fe киснем з підкладки з подальшим плавленням утвореного FeO та його взаємодією з TiO_{2-x}.

Утворення другої рідини також спостерігалось під час контакту розплаву Co з рутилом при 1817 °C, що теж відповідає температурі плавлення CoO. Дослідження за допомогою СЕМ виявили у шлаку присутність двох фаз, одна містила Ti, інша Co та Ti, тобто потрійної сполуки системи Co-Ti-O.

Вивчено змочування рутилу активними металевими розплавами систем Ag-Cu-Ti та Ag-Cu-Zr. Для Ag-Cu-Ti досягнуто дуже низький крайовий кут змочування — 7° , проте на межі оксид/метал формуються пухкі шари продуктів реакції, ймовірно відбувається як окислення Ti, так і відновлення TiO_2 . Ag-Cu-Zr не змочує рутил. Досягнуто змочування розплавом Cu-54,3Zr ($\theta = 75^\circ$), проте також сформувалися пухкі перехідні шари.

Досліджено змочування TiO_2 -кераміки розплавами Ni і Cu-20Ni з активними добавками V і Nb. Досягнуто достатньо низькі крайові кути змочування ($50\text{--}70^\circ$ при концентрації активної добавки 20 ат. %), перехідні шари тонкі й щільні, краплі трималися на поверхні кераміки міцно. Тому припої на основі систем Ni-V, Ni-Nb, Cu-Ni-V та Cu-Ni-Nb використані для паяння TiO_2 -кераміки у вакуумі. Отримані з'єднання достатньо високої міцності, результати представлені у таблиці 2.

Таблиця 2. Міцність на зсув паяних з'єднань TiO_2 -кераміки, отриманих за допомогою припоїв, що містять V або Nb в якості активних добавок

Схема з'єднання	$\tau_{\text{зсуву}}$, МПа		
	мінімальна	максимальна	середня
$\text{TiO}_2/\text{Ni-50V}/\text{TiO}_2$	100	112	105
$\text{TiO}_2/\text{Ni-40,5Nb}/\text{TiO}_2$	85	120	103
$\text{TiO}_2/\text{Ni-Nb}/\text{Nb}$	86	99	91
$\text{TiO}_2/(\text{Cu-20Ni})\text{-15V}/\text{TiO}_2$	101	120	110
$\text{TiO}_2/(\text{Cu-20Ni})\text{-15Nb}/\text{TiO}_2$	95	110	104

У четвертому розділі досліджувалася взаємодія HfO_2 з металевими розплавами. Вивчено змочування HfO_2 чистими металами, також спостерігається кореляція між змочуванням та ΔG^0 утворення оксиду металу, активні метали (Al, Ti, Zr, V) змочують HfO_2 , інертні, такі, як Cu чи Ni, не змочують (таблиця 3, рис. 2). Варто зазначити відносно низькі θ для контакту HfO_2 з розплавами Fe, Pt та Pd.

Спостерігалось потемніння HfO_2 -кераміки поблизу контакту з Fe, дослідження за допомогою СЕМ виявили присутність Fe у об'ємі кераміки поблизу контакту з застиглою краплею, тобто окислене киснем з HfO_2 залізо дифундувало вглиб підкладки.

Для Pt та Pd мав місце протилежний ефект, посвітління кераміки поблизу контакту з благородним металом. Аналогічні явища спостерігалися раніше для ZrO_2 , вони були пояснені взаємодією благородних металів з підкладкою: дефіцит кисню в ZrO_{2-x} або HfO_{2-x} можна вважати надлишком Zr або Hf, який взаємодіє з розплавом металу і розчиняється в ньому за схемою: $\text{HfO}_{2-x} = \text{HfO}_2 + 0,5x\text{Hf}_{(\text{в розплаві})}$. Мікроструктурні дослідження виявили утворення на границі між Pt та HfO_2 перехідного шару, тобто взаємодія дійсно мала місце.

Досліджено змочування HfO_2 -кераміки розплавами системи Ag-Cu-Ti. Для 20 ат. % Ti $\theta = 22^\circ$. Дослідження за допомогою СЕМ виявили адсорбцію Ti

на міжфазній поверхні, що, очевидно, забезпечує адгезію. Спостерігалось розшарування сплаву на фазу, багату Ag, і фазу, багату Cu та Ti. Розшарування, відіграло певну роль у покращенні змочування, оскільки з поверхнею HfO_2 контактувала фаза, багата Cu та Ti. Досліджено змочування HfO_2 -кераміки стандартним припоєм на основі системи Cu-Sn-Pb-Ti, $\theta = 30^\circ$.

Таблиця 3. Змочування HfO_2 деякими чистими металами

Метал	Температура, °C	Крайовий кут змочування, °	Енергія Гіббса утворення оксиду металу в перерахунку на 0,5 моль O_2 , ΔG^0 , кДж/моль
Sn	1000	136	-350,3
Al	1000	73	-520,9
Cu	1100	120	-264,8
Ag	1000	138	-255,9
Au	1100	130	-100,7
Si	1450	93	-540,9
Ge	1000	142	-343,7
Pd	1560	113	-265,1
Pt	1800	108	-242,5
Ni	1500	110	-398
Co	1500	116	-424,4
Fe	1580	92	-481
Ti	1800	74	-735,1
Zr	1860	75	-685,6
V	1900	77	-634,2

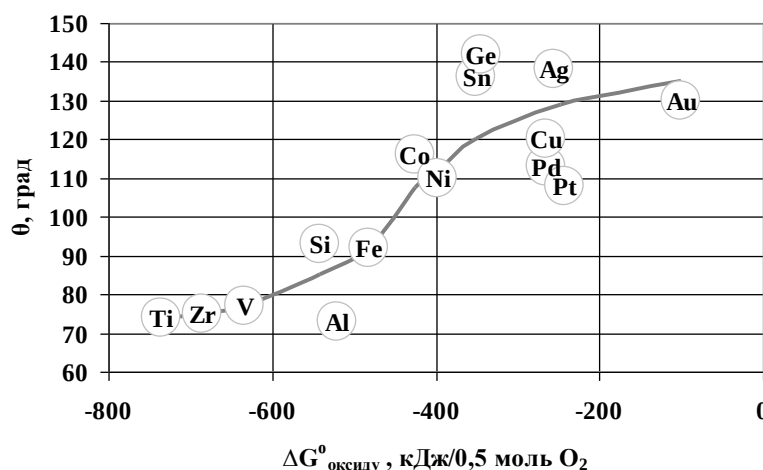


Рис. 2. Залежність крайового кута змочування HfO_2 -кераміки металом від спорідненості металу до кисню (енергії Гіббса утворення оксиду в перерахунку на 0,5 моль O_2)

Сплав (Ag-39Cu)-15Ti та стандартний припій системи Cu-Sn-Pb-Ti використані для паяння HfO_2 -керміки до HfO_2 -керміки та до жаростійкої сталі.

Отримані з'єднання достатньо високої міцності, результати представлені у таблиці 4. Отже для паяння HfO₂-кераміки можуть бути успішно застосовані стандартні припої.

Таблиця 4. Міцність на зсув паяних з'єднань HfO₂-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

У п'ятому розділі розглянута роль стехіометрії у процесах взаємодії матеріалів на основі HfO₂ та ZrO₂ з металевими розплавами. Вивчено кінетику розповсюдження зони з дефіцитом кисню (темної області) в об'ємі HfO₂-кераміки при контакті з активними металевими розплавами та порівняно з результатами аналогічних експериментів для ZrO₂. Керамічні бруски опускали у розплав Cu-27Ti та спостерігали розповсюдження темної області (рис. 3).

Результати вимірювань представлені на рис. 4 у вигляді графіків залежності розмірів темної області від часу витримки. Процес сповільнюється з часом, що можна розцінювати, як ознаку його дифузійної природи. Також з підвищенням температури процес прискорюється, як слід було очікувати.

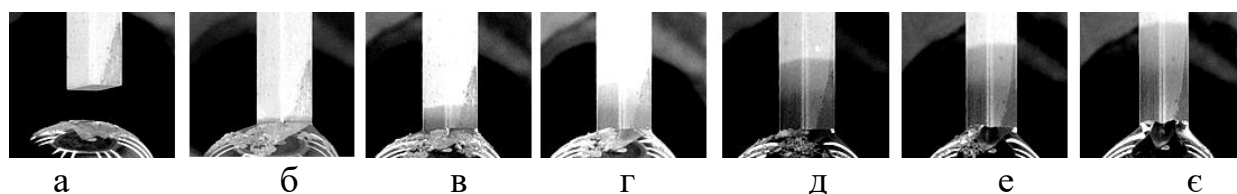


Рис. 3. Розповсюдження темної області в об'ємі ZrO₂-кераміки при контакті з розплавом Cu-27Ti при 1000 °C у вакуумі: а – перед експериментом; б – 30 сек; в – 3 хв; г – 10 хв; д – 15 хв; е – 30 хв; є – 40 хв

В цілому кінетика схожа для HfO₂ і ZrO₂, хоча у випадку HfO₂ температурна залежність виражена сильніше. Це може бути пов'язане з тим, що іони Hf⁴⁺ важчі, ніж Zr⁴⁺, тому повільніше зміщуються при теплових коливаннях, тобто знижується ймовірність утворення достатнього проміжку між катіонами для переміщення в вакансію сусіднього кисневого аніону. При цьому різниця між ZrO₂ та HfO₂ зменшується з температурою.

Залежності квадрату довжини темної області від часу близькі до прямолінійних (рис. 5), тобто виконується основне правило дифузії, виражене рівнянням $x^2 = 2Dt$, де x – відстань, D – коефіцієнт дифузії, t – час, а розповсюдження темної області є дифузією фарбен-центрів.

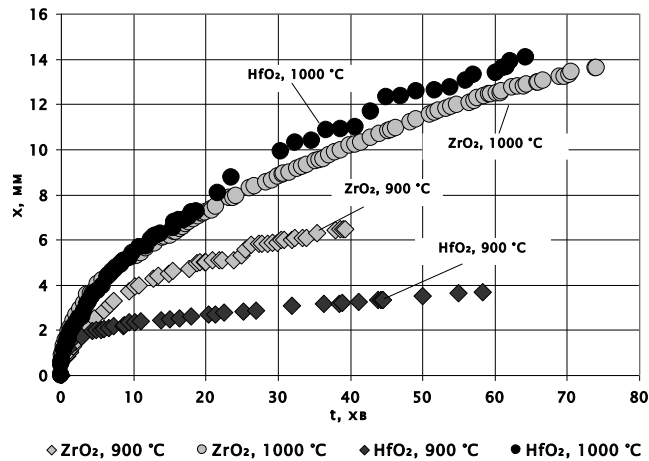


Рис. 4. Кінетика розповсюдження темної області при контакті ZrO_2 - і HfO_2 -кераміки з розплавом Cu-27Ti при 900°C і 1000°C

Розраховані за отриманими даними коефіцієнти дифузії фарбен-центрів складають величини порядку 10^{-5} - 10^{-4} cm^2/s . Для потемніння оксиду потрібна концентрація фарбен-центрів порядку $10^{17}/\text{cm}^3$ або 10^{-6} мол. %, тобто їх вміст на межі темної області теж дуже малий, а загальна концентрація вакансій відповідає вмісту Y_2O_3 , тобто 3,5 мол. %. Таким чином був розрахований коефіцієнт дифузії аніонів кисню $D_{\text{O}^{2-}}$ за співвідношенням $D_{\text{O}^{2-}} = D_V \times N_V$ (де D_V – коефіцієнт дифузії вакансій, N_V – концентрація вакансій). Він становить 10^{-6} - 10^{-5} cm^2/s , що відповідає літературним даним щодо дифузії O^{2-} уздовж меж зерен досліджуваних матеріалів.

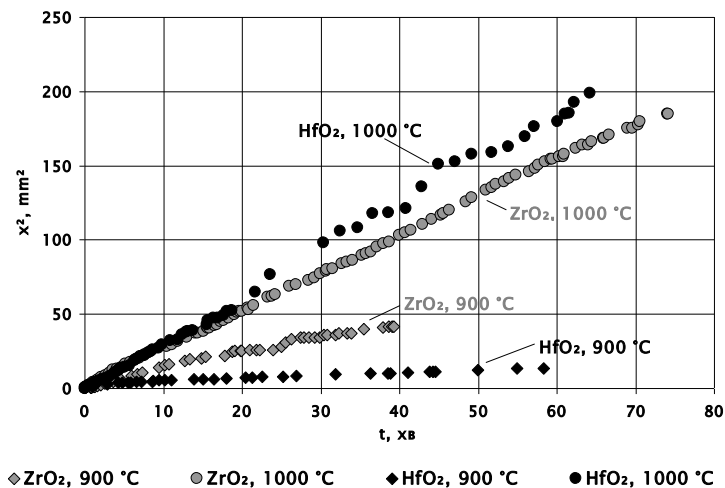


Рис. 5. Залежність квадрату протяжності темної області від часу витримки при контакті ZrO_2 - і HfO_2 -кераміки з розплавом Cu-27Ti для різних температур

Хоча розплав Cu-27Ti змочує ZrO_2 - та HfO_2 -кераміку з $\theta \approx 15^\circ$, для розтікання потрібна витримка близько 10 хв, існує взаємозв'язок між змочуванням кераміки розплавом Cu-27Ti і її кольором: розплав не змочує

тверді оксиди, доки вони не набудуть високого ступеню дефіциту кисню. Отже, максимальне змочування відповідає максимальній нестехіометрії.

Додатково досліджено взаємодія розплаву Pd з ZrO_2 в контексті впливу на стехіометрію. Процес відновлення стехіометрії вповільнювався з часом витримки. Очевидно, Zr розчиняється у Pd при високих температурах, а при охолодженні, коли кисень виділяється з підкладки у вакуум значно менш інтенсивно, відбувається окислення раніше розчиненого Zr киснем зі стехіометричного ZrO_2 . Підтвердженням цього є підвищена концентрація Y поблизу міжфазної границі у краплях Pd, а також потемніння ZrO_2 безпосередньо під краплею.

В експериментах по змочуванню HfO_2 та ZrO_2 розплавом Pt виявлено незвичайне явище: розтікання розплаву, яке прискорювалося зі зменшенням розміру краплі. На рис. 6 представлені результати вимірювань залежності змочування від маси краплі Pt у одних і тих же умовах. Результати для HfO_2 аналогічні результатам для ZrO_2 , відповідні точки розташовані на одній кривій (рис. 6). Між Pt та ZrO_2 утворюється перехідний шар, зі зменшенням розміру краплі збільшується його товщина (рис. 7). Те ж саме спостерігається для HfO_2 (рис. 8).

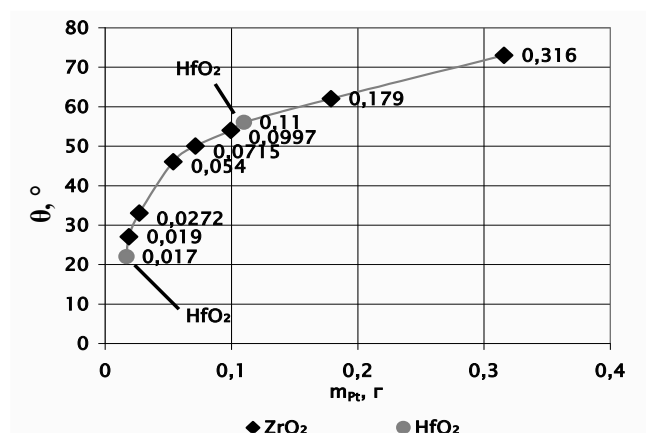


Рис. 6. Залежність змочування ZrO_2 та HfO_2 розплавом Pt від маси краплі при 1800 °С і витримці 30 хв, числа біля точок відповідають масам крапель

Цим ефектам можна запропонувати наступне пояснення: відбувається розчинення «надлишкових» Zr або Hf у рідкій Pt, тобто, змінюється склад розплаву, а отже, і його поверхневі властивості, присутність активного елементу (Zr або Hf) поліпшує змочування поверхні оксиду металом.

Щодо впливу розміру краплі на змочування, то можна припустити, що у менших краплях концентрація Zr або Hf росте швидше, оскільки його розчинення відбувається з поверхні (площа якої пропорційна квадрату радіусу краплі) в об'ємі, який пропорційний кубу радіусу краплі. Тобто, при одній і тій самій швидкості розчинення з одиниці поверхні, вміст розчиненого компоненту швидше зростає у меншому об'ємі. У такому випадку залежність змочування від витримки аналогічна концентраційним залежностям, оскільки з підкладками

контактує розплав Pt-Zr або Pt-Hf, а не чиста Pt, і концентрація Zr або Hf у металі прямо пропорційна часу витримки.

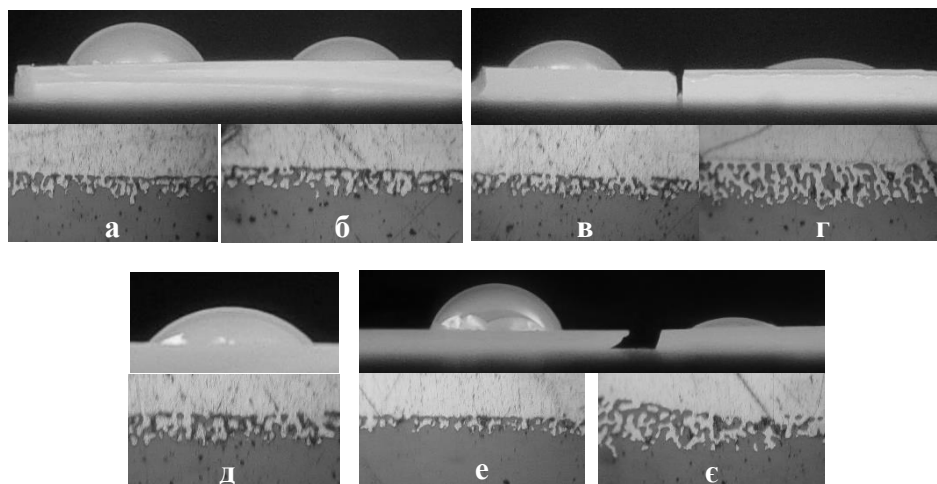


Рис. 7. Фотографії крапель Pt на поверхні ZrO_2 -кераміки після витримки 30 хв при 1800 °С у вакуумі і відповідні їм мікроструктури міжфазних областей оксид/метал, ZrO_2 знизу ($\times 250$); маса наважок платини до дослідів: а – 0,179 г; б – 0,054 г; в – 0,0997 г; г – 0,0272 г; д – 0,0715 г; е – 0,316 г; є – 0,019 г

Отже, взаємодія Pt з ZrO_2 або HfO_2 може бути описана рівняннями: $ZrO_2 = (1-x)ZrO_2 + xZr_{(розчин\ у\ Pt)} + xO_2$ або $HfO_2 = (1-x)HfO_2 + xHf_{(розчин\ у\ Pt)} + xO_2$, тобто протікають два процеси — виділення кисню з твердого оксиду через нагрівання у вакуумі та розчинення «надлишкових» Zr або Hf у Pt.

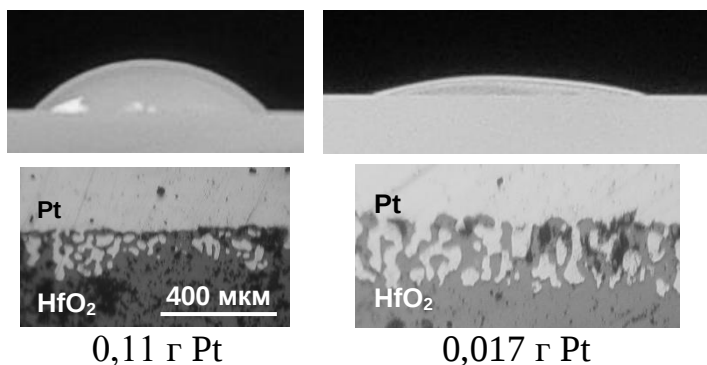


Рис. 8. Фотографії крапель платини на поверхні HfO_2 -кераміки після витримки 30 хв при 1800 °С в вакуумі і відповідні їм мікрофотографії міжфазних областей оксид/метал

незначно. Очевидна причина полягає в тому, що «надлишковий» Zr розчиняється у інертному металі, таким чином стехіометрія оксиду відновлюється. Для підтримки високого дефіциту кисню потрібно забезпечити

Оскільки HfO_2 та ZrO_2 набагато швидше втрачають кисень при контакті з активними металами, ніж при нагріванні у вакуумі, провели дослід, в якому на одній підкладці з ZrO_2 були розташовані краплі розплавів чистих Ti та Pt. Крапля Pt розтікалася значно швидше (рис. 9), тобто саме виділення кисню лімітує процес. Змочування нестехіометричного ZrO_2 металами досліджувалося й раніше, крайові кути знижувалися порівняно зі стехіометричним, але

постійний його відтік з оксиду, що й було досягнуто у експериментах з краплями Pt та Ti на ZrO_2 .

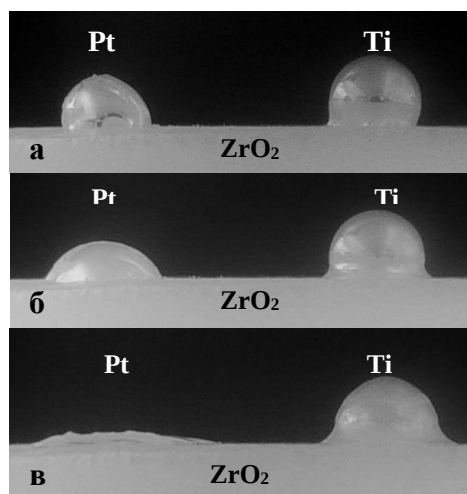


Рис. 9. Краплі платини і титану, розташовані на одній підкладці, 1800 °С: а – плавлення платини; б – витримка 5 хв; в – витримка 10 хв

Вплив контакту з активним металом на змочування ZrO_2 та HfO_2 інертним було досліджено для інших металевих розплавів. Схема з двома краплями на одній підкладці не підходить для нижчих температур, оскільки втрата кисню відбувається повільніше, тому використовували схему «сендвіч» (рис. 10): на пластину з Ti накладали фольгу Cu або Ni, на неї тонку підкладку з ZrO_2 - або HfO_2 -кераміки, на якій розташовувалася наважка інертного металу або сплаву. При нагріванні в вакуумі фольга Cu або Ni утворювала евтектики з Ti, і з керамікою контактував активний металевий розплав, який взаємодіяв з ZrO_2 або HfO_2 , абсорбуючи кисень і обумовлюючи високу нестехіометрію оксиду. Результати експериментів з для ZrO_2 представлені на рис. 11.

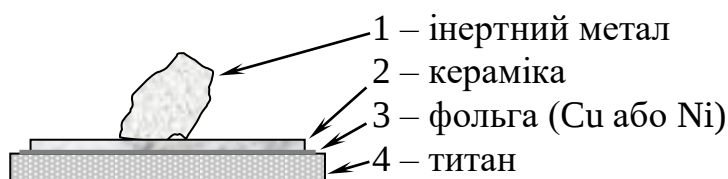


Рис. 10. Схема зразка типу «сендвіч» для дослідження змочування ZrO_2 - або HfO_2 -кераміки металами в умовах постійного відтоку кисню з підкладки

Мікроструктури перехідних областей для деяких зразків типу «сендвіч» з ZrO_2 після експериментів по змочуванню представлені на рис. 12. У всіх випадках є ознаки інтенсивної взаємодії, зокрема, утворення перехідних шарів та розчинення підкладки, присутність кількох фаз у краплі.

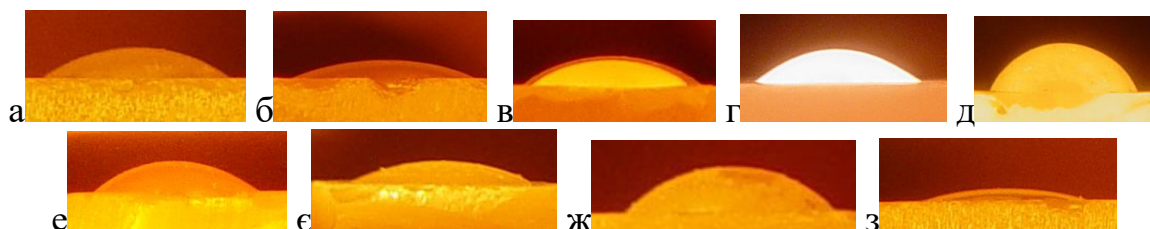


Рис. 11. Результати деяких експериментів по змочуванню ZrO_2 -кераміки інертними металами з використанням схеми «сендвіч»: а – Cu/ ZrO_2 /Cu/Ti, 1100 °С, 30 хв; б – Ge/ ZrO_2 /Cu/Ti, 1000 °С, 5 хв; в – Sn/ ZrO_2 /Cu/Ti, 1000 °С, 15 хв; г – Si/ ZrO_2 /Cu/Ti, 1420 °С, 1 хв; е – Fe/ ZrO_2 /Ni/Ti, 1550 °С, 5 хв; є – Ni/ ZrO_2 /Ni/Ti, 1460 °С, 3 хв; є – Cu-17,5Ga/ ZrO_2 /Cu/Ti, 1100 °С, 15 хв; ж – Cu-20Ni/ ZrO_2 /Cu/Ti, 1200 °С, 15 хв; з – Cu-20Ge/ ZrO_2 /Cu/Ti, 1100 °С, 15 хв

Таким чином, високий ступінь дефіциту кисню ZrO_2 сприяє змочуванню ZrO_{2-x} розплавами інертних металів, хоча швидкість розтікання різна, найменші крайові кути досягаються у випадку Ge або сплаву Cu-20Ge. Ймовірно відмінності пов'язані з різною спорідненістю металів до цирконію.

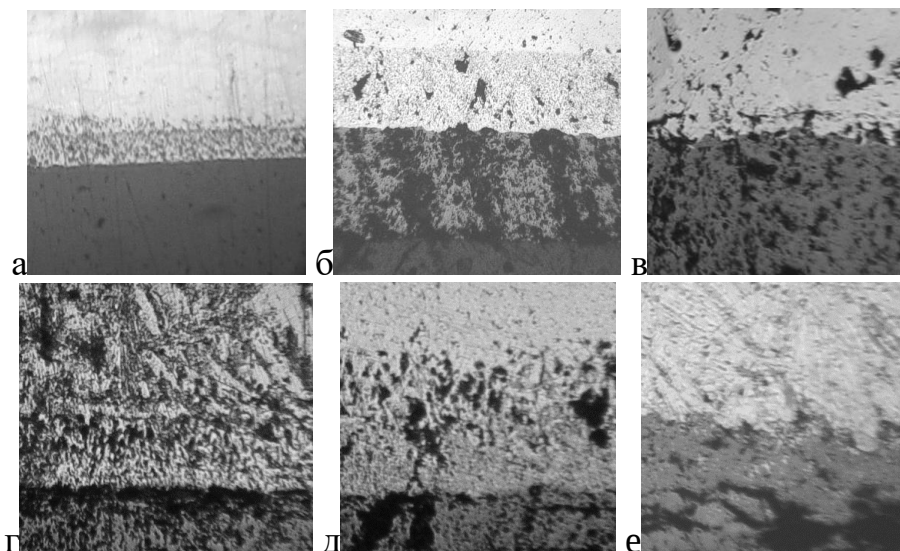


Рис. 12. Мікроструктури міжфазних областей між застиглими краплями і ZrO_2 -керамікою після експериментів по змочування інертними металами за схемою «сендвіч», межа інертний метал / ZrO_2 , метал вгорі, $\times 120$ для збірок до досліджу: а – Cu/ ZrO_2 /Cu/Ti; б – Ni/ ZrO_2 /Ni/Ti; в – Ge/ ZrO_2 /Cu/Ti; г – Cu-17,5Ga/ ZrO_2 /Cu/Ti; д – Cu-20Ni/ ZrO_2 /Cu/Ti; е – Cu-20Ge/ ZrO_2 /Cu/Ti

Після експериментів по схемі «сендвіч» з Ni перехідний шар (рис. 12 б) характеризується найбільшою товщиною, крім того чіткою межею та однорідністю, тому ця система була обрана для рентгенівських досліджень. Застиглу краплю зішліфували до товщини 0,07 мм, щоб відкрити перехідний шар, який дослідили рентгенофазовим методом. В перехідному шарі виявили фази Ni, ZrO_2 , а також, що важливо, інтерметаліду $ZrNi_5$. Отже, «надлишковий» Zr з ZrO_{2-x} дійсно взаємодіяв з Ni, утворивши інтерметалічну фазу. Процес на контакті з розплавом Ni-Ti можна схематично описати рівнянням: $ZrO_2 + Ti = ZrO_{2-x} + xTiO$, а на контакті з розплавом Ni рівнянням: $ZrO_{2-x} + 2,5xNi = (1-0,5x)ZrO_2 + 0,5xZrNi_5$. Тоді загальний процес у системі описується рівнянням: $ZrO_2 + 2Ti + 5Ni = 2TiO + ZrNi_5$, розрахована ΔG цієї реакції при 1460 °C склала -151,77 кДж/моль, отже її ймовірність досить висока. Аналогічно, процес при експериментах за схемою «сендвіч» з Si можна описати рівнянням $ZrO_2 + 2Si + 2Ti = ZrSi_2 + 2TiO$. Розрахована ΔG цієї реакції при 1460 °C складає -144,5 кДж/моль.

На рис. 13 представлені результати експериментів за схемою «сендвіч» для HfO_2 . Метали змочують HfO_{2-x} , проте результати відрізняються для HfO_2 і ZrO_2 . Зокрема, в експериментах з Cu, а також сплавом Cu-Ga помітне дуже швидке формування твердої фази в об'ємі краплі, хоча змочування і

покращилося порівняно зі стехіометричним HfO_2 . Сплав Cu-Ge змочує HfO_{2-x} гірше, ніж ZrO_{2-x} , Ні навпаки краще.

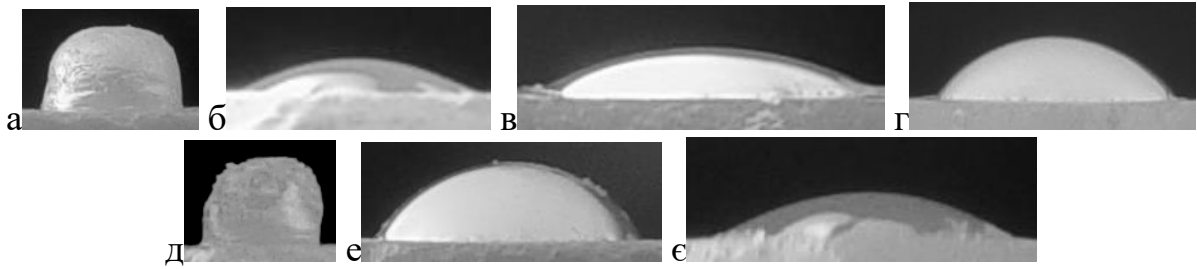


Рис. 13. Результати експериментів по змочуванню HfO_2 -кераміки інертними металами з використанням схеми «сендвіч»: а – $\text{Cu}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$, 1100 °С, 45 хв; б – $\text{Ni}/\text{HfO}_2/\text{Ni}/\text{Ti}$, 1430 °С, 5 хв; в – $\text{Ge}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$, 1000 °С, 4 хв; г – $\text{Si}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$, 1420 °С, 3 хв 20 с; д – $\text{Cu-17,5Ga}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$, 1100 °С, 8 хв; е – $\text{Cu-20Ge}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$, 1100 °С, 90 хв; є – $\text{Cu-20Ni}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$, 1200 °С, 30 хв

Вивчено мікроструктури міжфазних областей (рис. 14). Спостерігається руйнування поверхні підкладки, проникнення металу вглиб кераміки по утворених порах. У випадку Cu (рис. 14 а) помітні ознаки дуже інтенсивної взаємодії, сплав має виражену дендритно-евтектичну структуру. Для HfO_2 спостерігається більш неоднорідне розчинення підкладки в металі, а поверхневі перехідні шари менш виражені, ніж у випадку ZrO_2 .

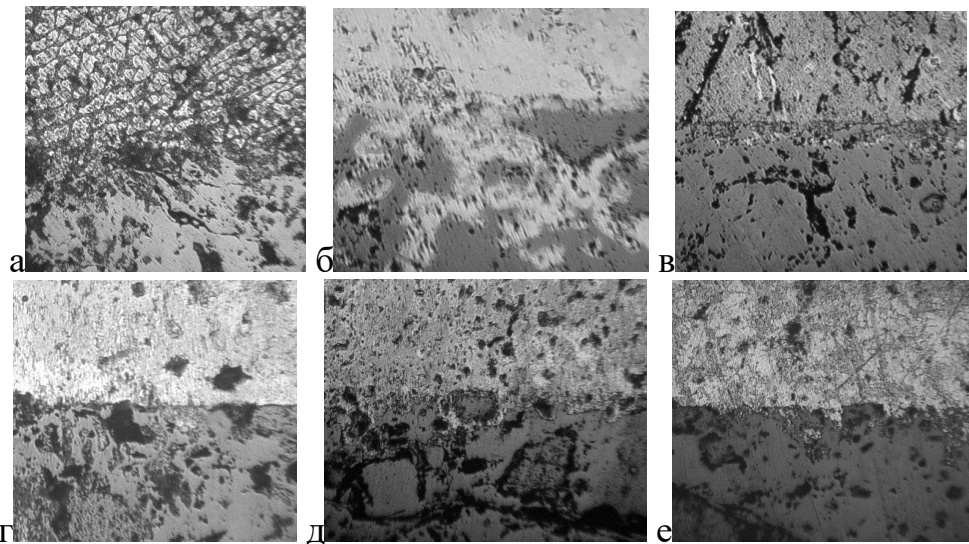


Рис. 14. Мікроструктури перехідних областей між застиглими краплями і HfO_2 після експериментів за схемою «сендвіч» для збірок ($\times 120$): а – $\text{Cu}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$; б – $\text{Ni}/\text{HfO}_2/\text{Ni}/\text{Ti}$; в – $\text{Ge}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$; г – $\text{Cu-17,5Ga}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$; д – $\text{Cu-20Ni}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$; е – $\text{Cu-20Ge}/\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Ti}$

Досліджено системи, у яких з ZrO_2 -керамікою одночасно контактували краплі активного та інертного розплавів ($\text{Cu-Ga-Ti}/\text{ZrO}_2/\text{Cu-Ga}$, $\text{Cu-Ga-Ti}/\text{ZrO}_2/\text{Cu}$, $\text{Cu-Ge}/\text{ZrO}_2/\text{Cu-Ga-Ti}$ та ін.). Спостерігався взаємний вплив, активні

розплави поглинали кисень з ZrO_2 , а інертні «надлишковий» Zr з ZrO_{2-x} , відновлюючи стехіометрію твердого оксиду. В результаті активні краплі поглинали більше кисню і через надмірне окислення не розтікалися, втрачали правильну форму та блиск. Якщо розплави Cu-Ga-Ti та Cu утворюють контакт з ZrO_2 одночасно, на границі оксиду з активним розплавом формується перехідний шар сполук системи Cu-Ti-O з включеннями ZrO_2 . Це пояснене окисленням Ti в Cu-Ga-Ti до TiO_2 і його взаємодією з ZrO_2 . Утворений $ZrTiO_4$ відновився титаном з Cu-Ga-Ti при охолодженні, в результаті з'явилися згадані сполуки системи Cu-Ti-O та включення ZrO_2 . Якщо крапля активного розплаву сформована до контакту підкладки з інертним розплавом, в міжфазній області з боку активного розплаву утворюється рівномірний шар окисленого титану. Отже на процеси в цих системах впливають режим нагріву та навіть конструкція зразка. В системі Cu-Ge/ ZrO_2 /Cu-Ga-Ti крапля Cu-Ge не змочує ZrO_2 , хоча в експериментах за схемою «сендвіч» цей сплав показав найкраще змочування. Це пояснено тим, що Cu-Ge розчиняє ZrO_2 з підкладки швидше, ніж Cu-Ga-Ti кисень, отже контактує зі стехіометричним ZrO_2 і не має можливості взаємодіяти з «надлишковим» Zr у ZrO_{2-x} , чим забезпечувалося змочування у експериментах за схемою «сендвіч».

Тонкі металеві плівки можуть фрагментувати при температурах значно нижчих за температури плавлення металу покриття, і чим адгезія до підкладки вище, тим менше схильність плівки до фрагментування. Було перевірено вплив стехіометрії ZrO_2 на взаємодію з тонкими металевими плівками. На стехіометричні («білі») і нестехіометричні («чорні») підкладки з монокристалічного ZrO_2 напили електронно-променевим методом тонкі плівки Pt, Pd, Ni та Cu товщиною 100 нм. Зразки відпалювали в вакуумі 10 хв при температурах на 30-10 % нижче $T_{пл}$ напилених металів за абсолютною шкалою та досліджували на оптичному мікроскопі.

Навіть при невеликому збільшенні (рис. 15) помітно, що формуються покриття різних структур, на «білому» з'являються великі світлі ділянки з темними проміжками, ефект посилюється з підвищенням температури відпалювання (рис. 15 а, в), на «чорному» плівки не фрагментують, однак на них утворюються темні плями, ймовірно, продукти взаємодії (рис. 15 б, г).

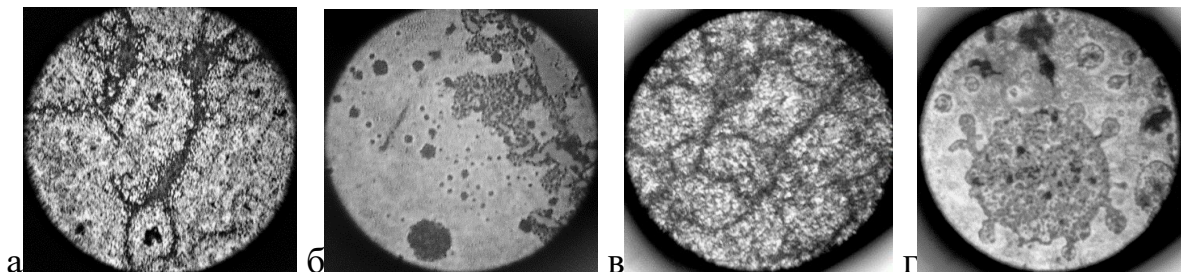


Рис. 15. Мікрофотографії тонких плівок Pt, нанесених на поверхню ZrO_2 , після відпалу у вакуумі ($\times 120$): а – «білий», відпал при 1280 °С; б – «чорний», відпал при 1280 °С; в – «білий», відпал при 1400 °С; г – «чорний», відпал при 1400 °С

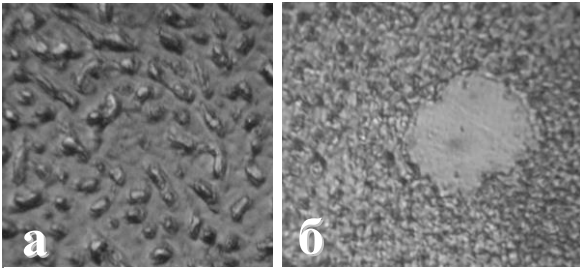


Рис. 16. Мікрофотографії тонких плівок Pt, нанесених на поверхню ZrO_2 після відпалу в вакуумі при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ($\times 700$): а – на «білому» ZrO_2 ; б – на «чорному» ZrO_2

При збільшенні $\times 700$ (рис. 16) видно, що на «білому» плівка Pt розділилася на острівці (рис. 16 а), а на «чорному» хоча і втратила однорідність, вираженої фрагментації не відбулося, це свідчить про високу адгезію Pt до підкладки.

Так само, як у випадку Pt, на стехіометричному ZrO_2 відбувається фрагментація плівки Pd (рис. 17): при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються фрагменти чистого Pd витягнутої форми (рис. 17 а), підвищення температури до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до формування компактних

острівців (рис. 17 б). На нестехіометричному ZrO_2 плівка Pd також втратила однорідність, однак вираженою фрагментації не відбулося, отже адгезія плівки до підкладки висока. Як і у випадку Pt, відмінність в будові відпалених плівок Pd на ZrO_2 різної стехіометрії помітна вже при відносно невеликих збільшеннях.

Після відпалювання при $900\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 18 а) фрагментації плівок Ni до утворення острівцевої структури не спостерігається, хоча плівка все ж втрачає гладкість. На нестехіометричному (рис. 18 б) неоднорідність навіть вище, ніж на стехіометричному (рис. 18 а). Після відпалювання при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на «білому» Ni збирається в протяжні острівці (рис. 18 в), а на «чорному» структура плівки стає більш рівномірною, ніж після відпалу при $900\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 18 г), ймовірно за рахунок більшої кількості сформованої нової фази при взаємодії Ni з «надлишковим» Zr підкладки.

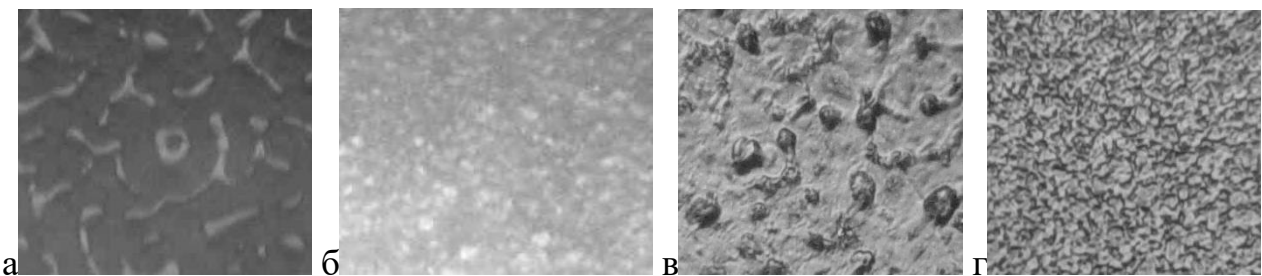


Рис. 17. Мікрофотографії тонких плівок Pd, нанесених на ZrO_2 , після відпалу в вакуумі при різних температурах $1100\text{ }^\circ\text{C}$, $\times 1000$: а – на «білому», $1100\text{ }^\circ\text{C}$; б – на «чорному», $1100\text{ }^\circ\text{C}$; в – на «білому», $1300\text{ }^\circ\text{C}$; г – на «чорному», $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Після відпалення при $700\text{ }^\circ\text{C}$ плівка Cu на «білому» фрагментувала (рис. 19 а). На «чорному» частина плівки фрагментувала, а частина зберегла суцільність (рис. 19 б). Очевидно, взаємодія Cu з «надлишковим» Zr підкладки призводить до відновлення стехіометрії поверхневого шару ZrO_2 на найближчих ділянках, тому покриття в цих областях за відсутності

«надлишкового» Zr не взаємодіє з підкладкою і фрагментує. Температура відпалення занадто низька і не забезпечує рухливості аніонів, достатньої, щоб вирівняти вміст кисню у підкладці. Гіпотезу підтверджує те, що відпалення при 900 °С призводить до формування однорідного покриття (рис. 19 в).

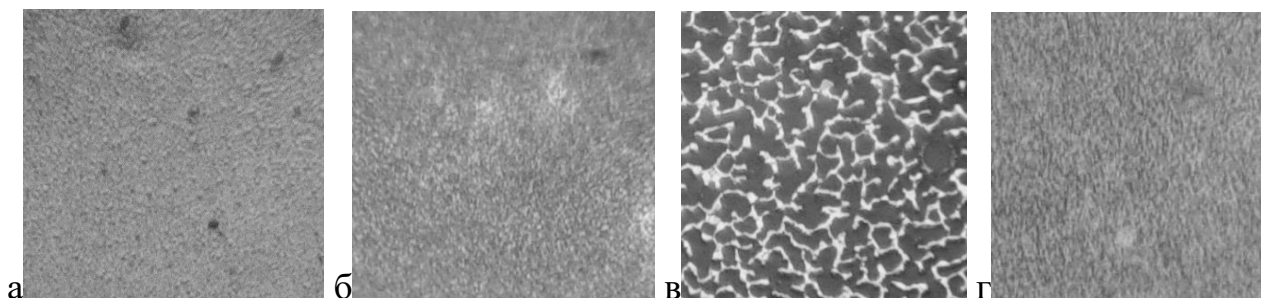


Рис. 18. Мікрофотографії плівок Ni, нанесених на поверхню ZrO_2 , після відпалу в вакуумі, $\times 1000$: а – на «білому», відпал 900 °С; б – на «чорному», відпал 900 °С; в – на «білому», відпал 1000 °С; г – на «чорному», відпал 1000 °С

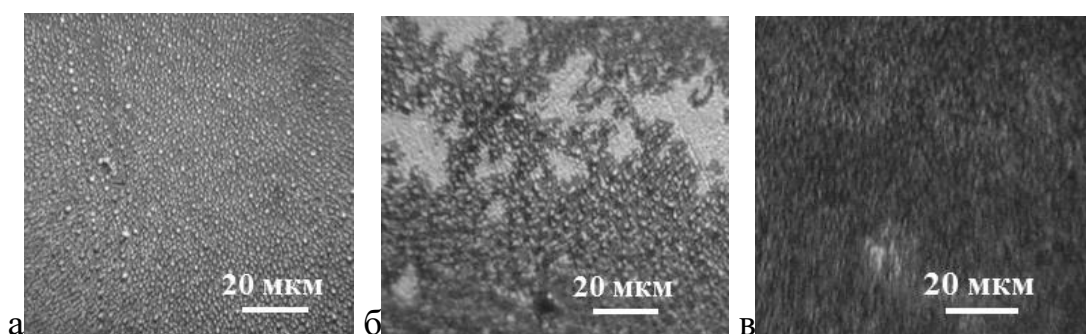


Рис. 19. Мікрофотографії плівок міді, нанесених на поверхню діоксиду цирконію, після відпалу в вакуумі: а – на «білому», відпал 700 °С; б – на «чорному», відпал 700 °С; в – на «чорному» діоксиді цирконію, відпал 900 °С

Отже, стехіометрія дійсно впливає на морфологію тонких металевих плівок після відпалу.

Схема «сендвіч» є аналогом електрохімічної комірки, оскільки являє собою твердий електроліт (ZrO_2 або HfO_2), який розділяє окисний та відновний процеси: окиснення Ti киснем з твердого оксиду та розчинення «надлишкового» Zr в краплі (при цьому Zr^{4+} відновлюється до Zr^0), отже між інертним та активним металами повинна виникати різниця потенціалів. Щоб перевірити це припущення була проведена серія експериментів за схемою «сендвіч» для системи Cu/ ZrO_2 -кераміка/Cu/Ti, до краплі Cu та до Ti були підведені дроти (рис. 20), протилежні кінці яких підключили до вольтметра. Експерименти проводили при температурі плавлення Cu з варіюванням маси її наважок. На кінцях дротів дійсно виникала напруга, «мінус» на Cu. Її величина знижувалася практично до нуля протягом 1 хв, тому, що реакція в системі завершувалася. Напруга зростала з масою Cu (рис. 21).

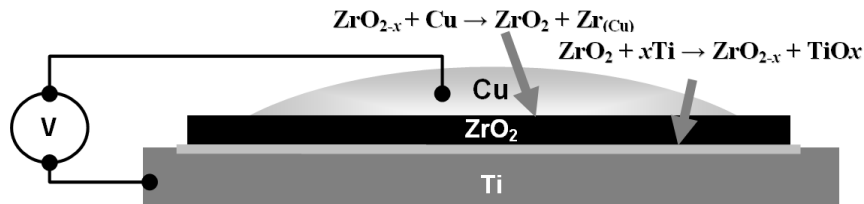


Рис. 20. Схема експерименту для вимірювання різниці потенціалів при одночасному контакті з діоксидом цирконію активного (мідь-титан) та інертного (мідь) металевих розплавів

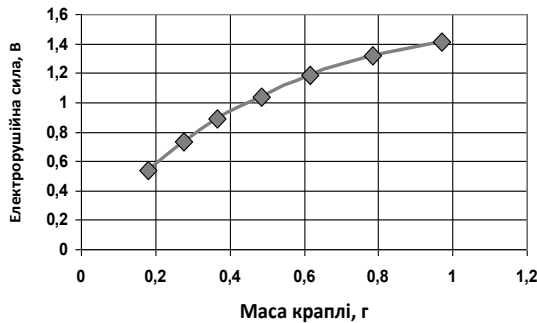


Рис. 21. Залежність ЕРС між Cu та Ti від маси міді в експериментах по схемі «сендвіч», система Cu/ZrO₂/Cu/Ti

Оскільки електричні та контактні явища пов'язані, то, крім виникнення струму у схемі «сендвіч», вивчали протилежні ефекти: вплив пропускання струму крізь міжфазні границі. Спочатку до ZrO₂-кераміки і краплі Cu на її поверхні підвели дроти та подали постійний струм 1 А («плюс» на краплі), спостерігалось покращення змочування та потемніння кераміки. Далі використовували схему з розташуванням краплі металевого розплаву між струмопровідними пластинами (керамікою чи Мо), до яких підводили електричну напругу.

При пропусканні струму крізь краплю Cu між пластинами з ZrO₂, розплав розтікається до $\theta = 0^\circ$ по обох пластинах (рис. 22). Збільшення сили струму призводить до прискорення розтікання, на рис. 23 представлені кінетичні криві. Спостерігалось потемніння кераміки.

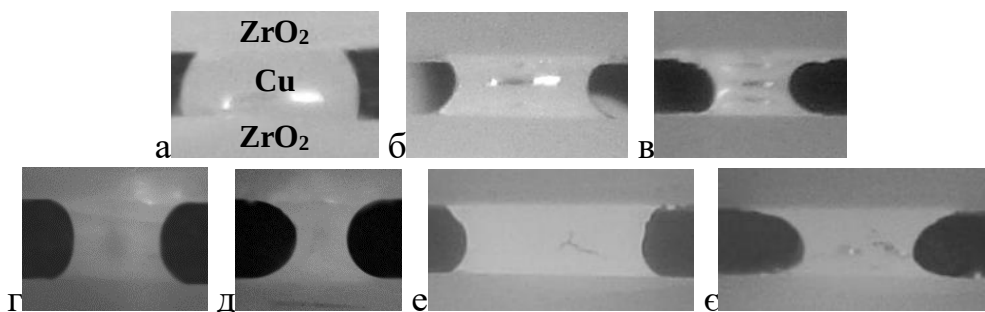


Рис. 22. Краплі Cu між пластинами з ZrO₂-кераміки при пропусканні струму крізь міжфазні межі («плюс» вгорі): а – без струму; б – 1 А, 5 хв; в – 1 А, 16 хв; г – 2 А, 5 хв; д – 2 А, 10 хв; е – 3 А, 1 хв; є – 3 А, 5 хв

При розташуванні краплі Cu між пластинами з ZrO₂ та Мо, якщо «плюс» був підключений до кераміки, розплав розтікався по обох пластинах (рис. 24 а, б) до $\theta = 0^\circ$. Якщо «плюс» був підключений до Мо, керамічна пластина

змочувалася гірше, при 1 А і витримці 15 хв $\theta \approx 90^\circ$ (рис. 24 в), підвищення сили струму призводило до утворення в краплі бульбашок та падіння вакууму.

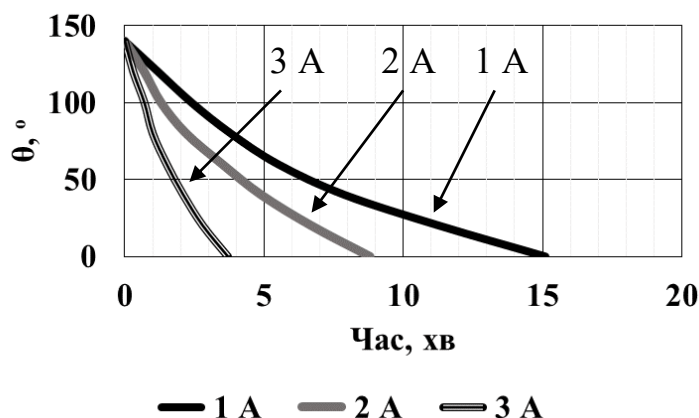


Рис. 23. Кінетика розтікання мідної краплі, розташованої між пластинами з ZrO_2 -кераміки при пропусканні струму різної сили крізь міжфазну границю

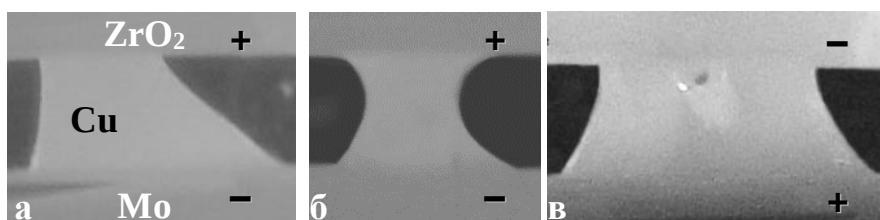


Рис. 24. Краплі міді між пластинами з ZrO_2 -кераміки (вгорі) та Мо (внизу) при пропусканні струму 1 А крізь міжфазні границі: а – «+» вгорі, 3 хв; б – «+» вгорі, 8 хв; в – «+» внизу, 15 хв

Крапля $Cu-17,5Ga$ між пластинами з ZrO_2 розтікається аналогічно до Cu , а збільшення струму прискорює процес. Формування розвиненого перехідного шару на «негативній» пластині помітне навіть в умовах експерименту (рис. 25).

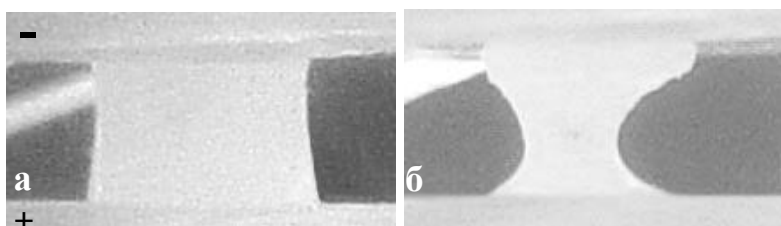


Рис. 25. Крапля $Cu-17,5Ga$ між пластинами з ZrO_2 -кераміки при пропусканні струму 1,5 А, «+» внизу: а – 1 хв; б – 11 хв

Краплі Ni між пластинами з ZrO_2 менш, ніж за 1 хв, розривалися (рис. 26 а). Крапля розплаву $Ni-20Cr$ між ZrO_2 розтеклася до $\theta = 0^\circ$ за 1 хв, розриву краплі не відбувалося (рис. 26 б).

Вплив струму на змочування може бути пояснений наступним чином. При підключенні «позитивного» струмопідвода до ZrO_2 аніони O^{2-} під дією

різниці потенціалів рухаються до контакту зі струмопідводом, тобто, від поверхні контакту ZrO_2 -керамікою з розплавом. Тому ZrO_2 в міжфазній зоні збіднюється киснем, утворюючи «надлишок» Zr , який розчиняється в розплаві і забезпечує змочування. Його концентрація достатня для змочування і «позитивної», і «негативної» пластин. На «негативній» пластині відбувався рух аніонів до міжфазної границі та окислення Zr .

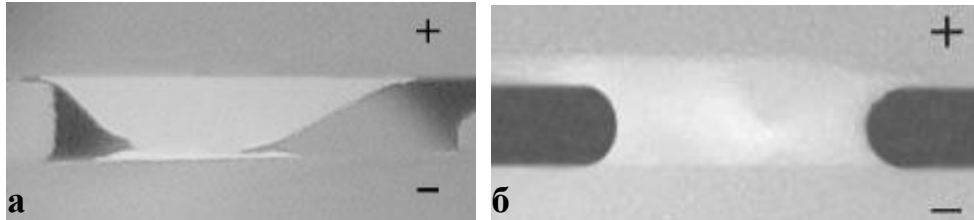


Рис. 26. Краплі металевих розплавів між пластинами з ZrO_2 -кераміки при пропусканні струму 1 А крізь міжфазні границі: а – Ni, 56 с, 1370 °С; б – Ni-20Cr, 3 хв 1350 °С

Якщо крапля Cu розташована між ZrO_2 і Mo , а «мінус» підключений до кераміки, відбувається рух кисню в ZrO_2 до міжфазної границі з наступним його розчиненням в розплаві. Кисень є адгезионійно-активним елементом, тому змочування дещо покращується. Проте розчинність кисню в розплаві Cu в умовах вакууму невелика, тому ефект менший, ніж при розчиненні Zr , а підвищення сили струму призводить до утворення бульбашок в краплі.

Відмінності між розплавами Ni і $Ni-20Cr$ пояснюються підвищенням розчинності кисню при додаванні Cr до Ni , тому кисень з «негативної» пластини не концентрується на поверхні розділу, а розчиняється в краплі і проходить крізь неї в «позитивну» пластину.

На рис. 27 представлені мікроструктури зон контакту після експерименту з пропусканням струму крізь краплю Cu між пластинами з ZrO_2 .

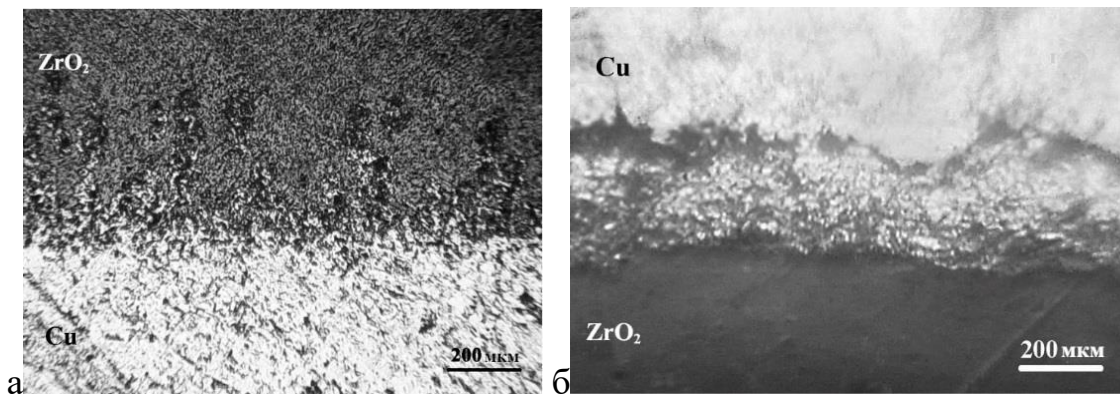


Рис. 27. Мікроструктура перехідних областей після пропускання струму крізь міжфазні границі зразка ZrO_2 -кераміка/розплав міді/ ZrO_2 -кераміка, 1 А, витримка 22 хв: а – для «позитивної» пластини; б – для «негативної» пластини

«Позитивна» пластина істотно зруйнована через розчинення в Cu. Розплав інфільтрувався вглиб кераміки по утвореним порам (рис. 27 а). На «негативній» пластині сформовано товстий, розвинений перехідний шар (рис. 27 б), ймовірно Zr, розчинений з «позитивної» пластини, адсорбувався на «негативній» і окислювався киснем з неї.

На рис. 28 представлені результати дослідження «вершини» інфільтрованого в ZrO_2 -кераміку розплаву Cu за допомогою СЕМ. Присутні дві фази, багата Zr матриця, очевидно ZrO_2 , та багатий Cu інфільтрований в кераміку метал, в якому також присутній Zr, хоча його вміст менше, ніж в матриці. Отже Zr з ZrO_2 розчинявся в розплаві Cu.

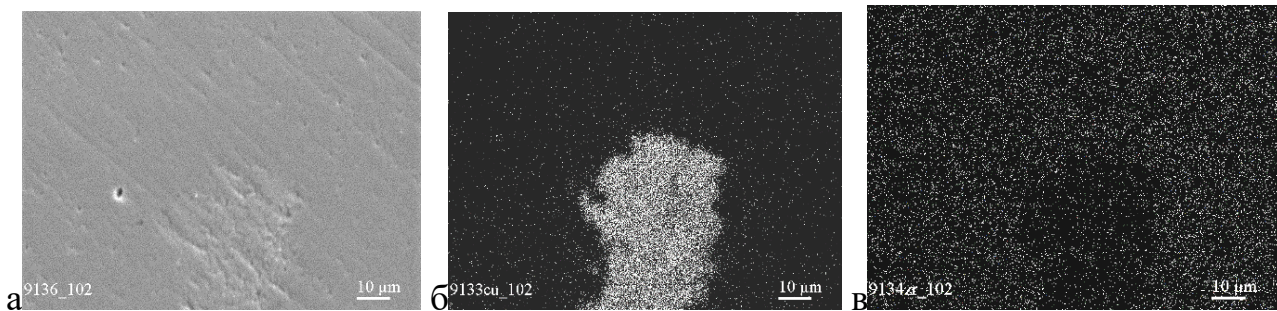


Рис. 28. Результати дослідження методом СЕМ «піку» інфільтрованого в глибину «позитивної» пластини з ZrO_2 -кераміки металу: а – мікрофотографія; б – розподіл міді; в – розподіл цирконію

Мікроструктурні дослідження зразків $ZrO_2/Cu/Mo$ після дослідів по пропусканню струму, також виявили розчинення «позитивної» пластини, яке посилювалося з часом та силою струму. Для зразка $ZrO_2/Ni/ZrO_2$ зазначене незначне розчинення «позитивної» пластини, оскільки крапля швидко розривалася. У зразка $ZrO_2/Ni-20Cr/ZrO_2$ помітно утворення розвинутих перехідних шарів на обох пластинах з ознаками розчинення «позитивної».

Отже мікроструктурні дослідження підтверджують припущення про розчинення «надлишкового» Zr з ZrO_2 в металевому розплаві при підключенні кераміки до «позитивного» струмопідводу, чим забезпечується змочування.

Досліджено також вплив пропускання струму на змочування TiO_2 -кераміки розплавом Cu (рис. 29), одержано результат аналогічний до ZrO_2 , при розташуванні краплі між керамічними пластинами Cu змочує обидві (рис. 29 а), між TiO_2 та Mo виявляється залежність від полярності: якщо до TiO_2 підключено «плюс» (рис. 29 б), вона змочується значно краще, ніж якщо до неї підключений «мінус» (рис. 29 в). Причини, очевидно, ті ж, що й у ZrO_2 , з «позитивної» пластини у розплаві розчиняється Ti, з «негативної» кисень.

При пропусканні струму крізь краплю Cu розташовану між HfO_2 та Mo (рис. 30 а) в її об'ємі утворювалася тверда фаза, як у експериментах за схемою «сендвіч» $HfO_2/Cu/Cu-Ti$. У експерименті з системою $HfO_2/Ni/HfO_2$ (рис. 30 б) розплав відтікає з «негативної» пластини і розтікається по «позитивній», для

системи $\text{HfO}_2/\text{Ni-20Cr}/\text{HfO}_2$ (рис. 30 в) відтікання з «негативної» пластини слабше, тобто HfO_2 поводить себе аналогічно до ZrO_2 .

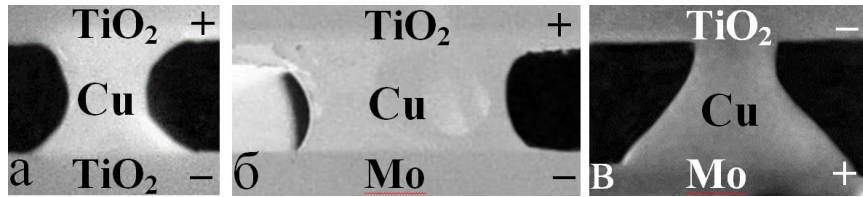


Рис. 29. Краплі міді при пропуска-нні струму крізь міжфазні межі: а – $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$; б – $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{Mo}$, «+» на TiO_2 ; в – $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{Mo}$, «+» на Mo

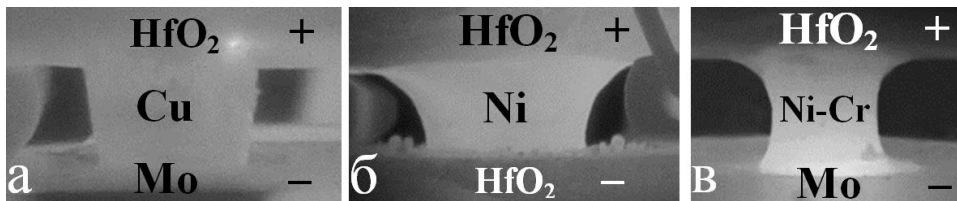


Рис. 30. Пропускання струму крізь міжфазні межі HfO_2 з металевими розплавами: а – $\text{HfO}_2/\text{Cu}/\text{Mo}$; б – $\text{HfO}_2/\text{Ni}/\text{HfO}_2$; в – $\text{HfO}_2/\text{Ni-20Cr}/\text{HfO}_2$

Пропускання струму крізь міжфазні границі оксид/метал використано для паяння ZrO_2 -кераміки до Mo і жаростійкої сталі припоями Cu , Ni , Ni-20Cr та Cu-45Ni . У випадку Cu розтікання занадто повільне, тому припій вичавлювався з паяльного проміжку. Іноді кераміка розтріскувалася через локальний перегрів. Якісні з'єднання отримані для Ni і Ni-20Cr , оскільки високотемпературні припої розтікаються швидко. Міцність на зсув при використанні Ni як припою складала 125-163 МПа, Ni-20Cr — 133-176 МПа. Температури паяння складають вище 1400 °С, це може погіршити якість кераміки, тому був випробуваний сплав Cu-45Ni з температурою плавлення 1295 °С. Отриманий проміжний результат — розплав не завжди заповнював паяльний проміжок, частина керамічних зразків розтріскалися через локальний перегрів. Міцність на зсув складала 110-181 МПа. Отримані з'єднання ZrO_2 -кераміки з жаростійкою сталлю, використано припій Ni-20Cr , міцність на зсув складала 102-139 МПа.

Шостий розділ присвячений вивченню взаємодії розплавів системи Ag-Cu-O з TiO_2 , ZrO_2 та HfO_2 у середовищі повітря.

Проведені досліді по змочуванню керамік на основі ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 , а також інших матеріалів (Al_2O_3 , BaTiO_3 , AlPO_4 , CaF_2) розплавами Ag , Ag-5Cu та Ag-39Cu у повітрі при 1000 °С, результати представлені у таблиці 5.

У випадку TiO_2 формувалася друга рідка фаза (рис. 31). Дослідження мікроструктур виявили, що застигла друга рідина (шлак) містить Ti та Cu , тобто вона виникає внаслідок утворення евтектики між TiO_2 та CuO (16,7 мол. % TiO_2 , 919 °С). Припущення підтверджене рентгенівськими дослідженнями спеченої на повітрі суміші порошків TiO_2 , Cu та Ag .

Між ZrO_2 та застиглими краплями утворився перехідний шар острівкової структури, на HfO_2 перехідний шар суцільний. Рентгенівські дослідження не

виявили нових фаз у цих системах, проте спостерігалися ознаки взаємодії Y_2O_3 (стабілізатор у структурі ZrO_2 -кераміки) з адсорбованим CuO , тому його перехідний шар, що забезпечував адгезію, був несучільним, що погіршувало змочування. Схожі ефекти спостерігалися для Al_2O_3 , де змочування погіршувалося через утворення Al_2CuO_4 .

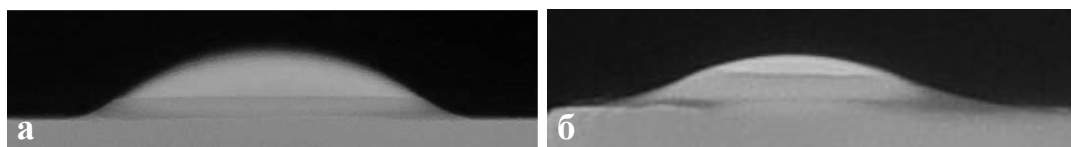


Рис. 31. Змочування TiO_2 розплавами $Ag-Cu-O$ на повітрі: а – $Ag-5Cu$; б – $Ag-39Cu$

Таблиця 5. Змочування твердих оксидів розплавами системи $Ag-Cu-O$ у повітрі

Матеріал	θ , ° для різних складів сплаву $Ag-Cu$ до експериментів у повітрі		
	Ag	Ag-5Cu	Ag-39Cu
TiO_2	91	23	10
ZrO_2	96	54	46
HfO_2	96	44	28

Досліджено вплив пропускання струму крізь міжфазні границі на змочування ZrO_2 (рис. 32), HfO_2 , TiO_2 розплавами $Ag-Cu-O$ у повітрі.

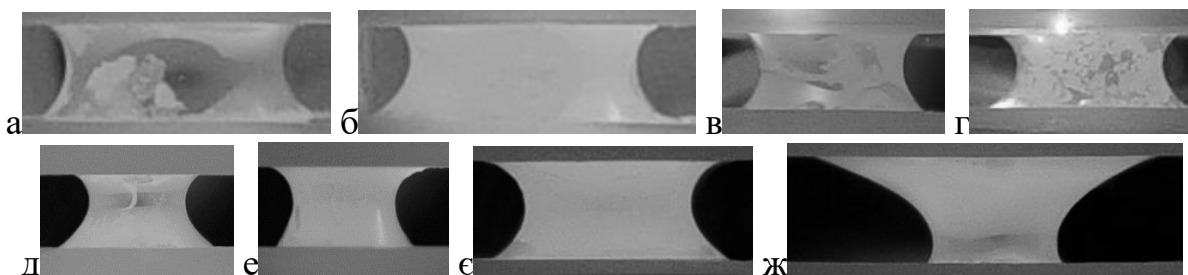


Рис. 32. Змочування ZrO_2 -кераміки розплавами системи $Ag-Cu-O$ при пропусканні струму крізь міжфазну межу: а – $Ag-2,5Cu$, 1 А, «+» вниз; б – $Ag-2,5Cu$, 2 А, «+» вниз; в – $Ag-4Cu$, 1 А, «+» вниз; г – $Ag-4Cu$, 2 А, «+» вниз; д – $Ag-10Cu$, 1 А, «+» вгори; е – $Ag-10Cu$, 2 А, «+» вгори; є – $Ag-39Cu$, 1 А, «+» вгори; ж – $Ag-39Cu$, 2 А, «+» вгори

Пропускання струму 1 А покращує змочування обох пластин (рис. 32 а, в, д, є), ймовірно внаслідок підвищення температури зразків. Струм 2 А покращує змочування «негативної» пластини, з «позитивної» розплав відтікає (рис. 32 б, г, е, ж). З підвищенням вмісту Cu в розплаві ефекти підсилюються, хоча до певної межі, найменший θ на «негативній» пластині складав $\sim 20^\circ$, а найбільший

на «позитивній» $\sim 60^\circ$. Подальше збільшення струму призводить до відриву краплі, підвищення температури прискорює ці процеси.

На «негативній» пластині перехідний шар адсорбованого CuO , який забезпечує адгезію в системі, набагато товщий, ніж на «позитивній», де він має острівцеву структуру (рис. 33). Таким чином, покращення змочування «негативної» пластини може бути пояснене електролізом CuO на «позитивній».

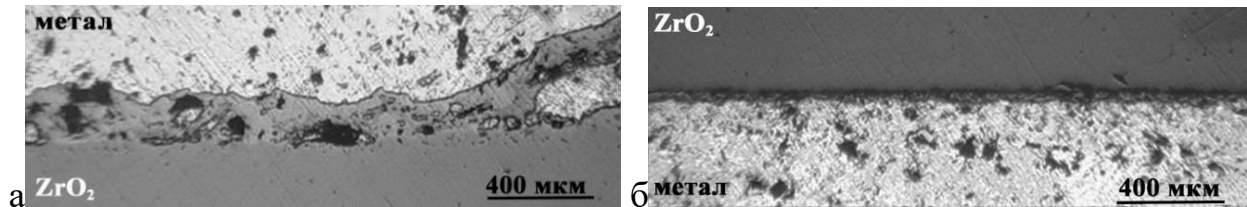


Рис. 33. Мікроструктура перехідних областей остиглого зразка після експерименту з пропусканням струму крізь міжфазні поверхні між розплавом Ag-Cu-O і ZrO_2 -керамікою на повітрі, 1000°C , концентрація міді до досліду 4 ат. %: а – для «негативної» пластини; б – для «позитивної» пластини

Пропускання струму погіршувало змочування обох пластин з TiO_2 , що пояснюється утворенням евтектики CuO-TiO_2 , в якій при нагріванні під дією струму розчиняється додаткова кількість TiO_2 , тобто знижується концентрація CuO . Це погіршує адгезію між двома рідинами, а отже й змочування.

У випадку HfO_2 спостерігалися ті ж самі ефекти, що й для ZrO_2 : спочатку покращувалося змочування обох пластин, а при подальшому підвищенні струму розтікання розплаву по «негативній» пластині і відтікання з «позитивної», що свідчить про однакові процеси на міжфазних границях.

Метал-киснева технологія успішно використовується для паяння кераміки до кераміки, хоча значно потрібніші з'єднання кераміки з металом, для яких цей метод складно застосувати через окислення металів. В якості металевих частин з'єднань дослідили матеріали з високою адгезією до власних оксидів — сталь 30ХГСА, Ti , Zr , Nb , TiAl_3 . Паяння до термостійкої ZrO_2 -кераміки за допомогою припою Ag-39Cu у повітрі проводили швидкісним способом: збірку $\text{ZrO}_2/\text{Cu}/\text{Ag}/\text{метал}$ опускали у розігрітий тигель і виймали одразу після плавлення припою. Міцність з'єднань зі сталлю, Ti , Zr була дуже низькою. TiAl_3 надто інтенсивно взаємодівав з припоєм. У з'єднань з Nb міцність складала 42-50 МПа, руйнування відбувалося по шару окалини. Отже, принципова можливість паяння кераміки до металу на повітрі існує.

Сьомий розділ присвячений дослідженню можливості отримання високотемпературних з'єднань ZrO_2 -кераміки. Вивчено змочування ZrO_2 сплавами систем Ni-Pd та Ni-Cr з активними добавками Ti , Zr , V та Nb . Найкращі результати отримані для системи Ni-Cr-Ti , яка використана для паяння та металізації ZrO_2 -кераміки. Випробувано методи введення припою у вигляді суміші порошків Ni , Cr і TiH , просочення розплавом Ni-Cr порошку Ti на поверхні кераміки чи у паяльному проміжку, розтікання розплаву Ni-Cr по

Ті-пластині. Найвища міцність з'єднань, 86-98 МПа отримана для розтікання припою по пластині, у інших випадках порошки окислились киснем, що виділявся з ZrO_2 при температурах паяння ($\sim 1400^\circ C$).

Вивчено можливість паяння ZrO_2 -кераміки сплавами з Nb. Цей активний елемент реагує з оксидами слабше за Ti чи Zr, отже менше схильний до утворення розвинутих перехідних шарів, що знижують герметичність з'єднань. Хоча найменший крайовий кут ZrO_2 розплавом системи Ni-Nb змочування складає 60° , отримано з'єднання ZrO_2 -кераміки з Nb контактним-реактивним способом через прошарок Ni, де заповнення паяльного проміжку забезпечується розтіканням розплаву по Nb. Міцність з'єднань склала 117-138 МПа, формування розвинутих перехідних шарів дійсно не відбувалося.

Розроблено метод металізації ZrO_2 -кераміки за допомогою інтерметаліду $TiAl_3$. Відпал цих зразків на повітрі при $1000^\circ C$ протягом 60 хв показав жаростійкість покриття, яка забезпечується високим вмістом Al.

У **восьмому розділі** проаналізовано та обговорено результати експериментів.

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 дослідях 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 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 дослідях 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 суцільність, 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 : при експериментах у повітрі, коли фази з дефіцитом кисню у HfO_2 та ZrO_2 формуватися не можуть, змочуванню розплавами системи Ag-Cu-O приєднується адсорбція CuO , тобто, фактично, має місце адгезія оксиду до оксиду, а не металу до підкладки, отже вирішальну роль відіграє спорідненість компонентів розплаву до кисню. При цьому руйнування шарів адсорбованого CuO внаслідок взаємодії з підкладкою або електролізу погіршує змочування. У той же час, рухливість аніонів все ж відіграє певну роль, оскільки саме вона дозволяє, наприклад, пропускати струм крізь міжфазні границі оксид-метал, що впливає на адгезію в контактних парах. Для TiO_2 суттєвим є утворення шлаку системи $\text{TiO}_2\text{-CuO}$, що впливає на контактні процеси і ускладнює застосування кисневої технології.

TiO_2 теж характеризується високою рухливістю аніонів та може утворювати фази з дефіцитом кисню. Проте у вакуумі реагує з металами скоріше як «класичний» оксид, взаємодія відбувається переважно на поверхні та у приповерхневих шарах. Це можна пояснити значно більшою, ніж у HfO_2 та ZrO_2 різницею розмірів катіонів та аніонів, внаслідок чого на поверхні представлені переважно іони O^{2-} , і метали взаємодіють переважно з киснем. Також відіграє роль загалом нижча хімічна стійкість TiO_2 та здатність титану виявляти валентності, нижчі за IV, отже нестехіометричні фази TiO_{2-x} є не структурами з дефіцитом кисню і, відповідно, «надлишком» Ti , а, скоріше, сумішами оксидів з різними зарядами катіонів, на відміну від HfO_{2-x} та ZrO_{2-x} , в яких катіони зберігають заряд +4, а електронейтральність кристалів досягається завдяки формуванню фарбен-центрів. Тому TiO_2 при змочуванні активними металевими розплавами легко відновлюється до нижчих оксидів, і зона взаємодії не розповсюджується вглиб TiO_2 . Також характерною є схильність TiO_2 при контакті з металами взаємодіяти з продуктами їх окислення, утворюючи складні оксиди, у тому числі легкоплавкі. Рухливість аніонів все ж відіграє певну роль, оскільки вносить вклад у електропровідність TiO_2 , що дозволяє керувати змочуванням, пропускаючи струм крізь міжфазні границі. Змочування покращується за рахунок розчинення у металі кисню або Ti , у цьому TiO_2 аналогічний до HfO_2 або ZrO_2 .

Ці ефекти повинні бути враховані в розробках технологій паяння. 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.

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 розплав 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 розплав 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 $\theta \sim 20^\circ$, мікроструктурні дослідження підтвердили роль адсорбції Ti в забезпеченні адгезії Ag-Cu-Ti до HfO_2 , спостерігалось розшарування розплав. 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; контактнореактивного паяння до Nb через Ni; металізації за допомогою $TiAl_3$.

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 ОБ)**: 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). (**ОБ**: 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). (**ОБ**: 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). (**ОБ**: 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). (**ОБ**: експериментальне дослідження, обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).
6. **Durov A.**, Karpes 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). (**ОБ**: 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). (**OB**: 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). (**OB**: 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**). (**OB**: 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. (**OB**: 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. (**OB**: підбір та аналіз літературних даних).
15. **Дуров А.В.**, Сидоренко Т.В. Влияние пропускания электрического тока на смачивание ZrO_2 -керамики металлами в вакууме. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2016, 49, 113-118. (**OB**: 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. (**OB**: 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. (**ОБ**: 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. (**ОБ**: 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. (**ОБ**: 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. (**ОБ**: 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. (**ОБ**: 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. (**ОБ**: 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. (**ОБ**: 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. (**ОБ**: 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. (**ОБ**: 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 II-ї конференції*, Переяслав-Хмельницький. 2011, 68-72. (**ОВ**: 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. (**ОВ**: підготовка експериментальних зразків, обробка результатів).
- Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**
28. **Durov O.V.**, Sydorenko T.V., Koval O.Y. Possibility of ZrO₂-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., Sydorenko T.V. Influence of zirconia 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»*, (МЕЕ'2014). Киев: Тезисы докладов конференции, 2014. С. 71.
 34. **Дуров А.В.**, Найдич Ю.В., Карпец М.В. Смачивание нестехиометрического ZrO₂ никелем. *«Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применения, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий»*, (МЕЕ'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*. Abstracts, 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.

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 хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142, м. Київ, вул. Омеляна Пріцака 3, 2025 р.

Дисертаційна робота присвячена взаємодії металів з TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 .

Вивчено змочування TiO_2 та HfO_2 чистими металами та активними сплавами. Розроблено способи паяння TiO_2 . Підтверджено можливість паяння HfO_2 стандартними припоями.

Досліджено кінетику розповсюдження області нестехіометрії в HfO_2 - та ZrO_2 -кераміці. Вивчено взаємодію ZrO_2 та HfO_2 з розплавами благородних металів. Розглянуто змочування нестехіометричних ZrO_{2-x} та HfO_{2-x} інертними металами, виявлено взаємодію інертних металів з Zr або Hf, яка забезпечувала змочування. Досліджено вплив стехіометрії ZrO_2 на морфологію нанесених на нього металевих плівок при відпалі у вакуумі. Виміряно ЕРС при одночасному контакті ZrO_2 з інертним та активним металевими розплавами. Вивчено вплив пропускання струму на змочування ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 металами.

Вивчено змочування TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 розплавами Ag-Cu-O та паяння ZrO_2 -кераміки до металу на повітрі.

Отримано високотемпературні з'єднання ZrO_2 -кераміки.

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

Annotation

Durov O.V. Wetting and contact interaction in systems containing dioxides of elements of group IVb (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) and metal melt. Qualification scientific thesis as the manuscript.

Doctor of Science (Chemistry) thesis, specialty – 02.00.04 – physical chemistry. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of NAS of Ukraine, Omeliana Pritsaka str., 3, 03142, Kyiv, 2025.

Wetting of materials based on TiO_2 with melts of pure metals in vacuum was studied. The formation of slag during the interaction of TiO_2 with iron and cobalt was detected and explained. Wetting of TiO_2 with active melts containing titanium, zirconium, vanadium, niobium as active components was studied. A method of TiO_2 brazing by melts containing vanadium or niobium has been developed.

Wetting of HfO_2 -based materials with pure metal melts in vacuum was studied. Features of interaction with iron and noble metals (palladium, platinum) were revealed and explained. The possibility of HfO_2 -ceramics brazing with standard fillers was investigated, brazed joints were obtained.

The kinetics of propagation of the nonstoichiometry region in the extents of ZrO_2 - and HfO_2 -ceramics was studied. The interaction of ZrO_2 and HfO_2 with noble metals melts, in particular the role of stoichiometry, was studied. The spread of platinum on ZrO_2 and HfO_2 at high temperatures in vacuum was studied. Wetting of ZrO_2 and HfO_2 with inert metal melts at simultaneous contact with active metal was studied. The interaction of inert metals with zirconium or hafnium of nonstoichiometric substrates, which provided wetting, was revealed. The influence of ZrO_2 stoichiometry on the morphology of deposited on it thin metal films at vacuum annealing was studied. The EMF was measured at simultaneous contact of ZrO_2 with inert and active metal melts. The influence of current through the interface pass on wetting of ZrO_2 , TiO_2 and HfO_2 with metals was studied.

Wetting of TiO_2 , ZrO_2 and HfO_2 with Ag-Cu-O melts in air was studied, in particular, the effect of current pass through the interfaces. The possibility of ZrO_2 to metal brazing in air was investigated.

The possibility of obtaining high-temperature joints of ZrO_2 -ceramics was investigated. Methods of ZrO_2 brazing with nickel-chromium-titanium melt, contact-reactive brazing to niobium through nickel, metallization with Al_3Ti intermetallic were developed.

Key words: wetting, contact interaction, titanium dioxide, zirconium dioxide, hafnium dioxide, stoichiometry, metal-oxygen technology, brazing, metallization.