

Змочування ZnO-кераміки сплавами системи срібло—мідь у вакуумі

О. В. Дуров*, В. В. Полуянська, Т. В. Стецюк

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3
*E-mail: avdu@ukr.net

Досліджено змочування ZnO-кераміки металевими розплавами системи срібло—мідь у вакуумі. Змочування ZnO-кераміки розплавом покращується зі збільшенням концентрації міді. Спостерігалася присутність цинку у затверділих краплях. Ці ефекти можуть бути пояснені сублімацією ZnO з утворенням газоподібних цинку і кисню та їх подальшим розчиненням у краплях.

Ключові слова: оксид цинку, змочування металами, контактна взаємодія, мікроструктура, перехідний шар.

Вступ

Оксид цинку є широкозонним напівпровідником з унікальними властивостями, завдяки чому використовується для виготовлення каталізаторів, електродів, транзисторів тощо [1, 2]. Застосування його в цих областях потребує металізації матеріалів на основі ZnO, а також їх з'єднання, для чого ефективним методом є паяння розплавленим металевим припоєм. Для розробки технологій металізації та паяння потрібно дослідити змочування матеріалів на основі ZnO металевими розплавами та взаємодії на міжфазних межах. Проте для ZnO цей аспект досліджений значно менше, лише у роботі [3] вивчалася змочування ZnO сріблом та у [4] розглянуто контакт оксиду цинку з рідким літєм. Досить докладно вивчено каталізатори системи Cu—ZnO [5—15]. У цих роботах описано інтенсивну взаємодію з перетіканням електронної густини, окисненням міді, міграцією ZnO на поверхню мідних частинок, розчиненням цинку у міді. Хоча варто вказати, що каталізатори зазвичай працюють у відновних умовах.

Таким чином, досить важливим є дослідження змочування ZnO розплавами, що містять мідь, та контактної взаємодії в цих системах.

Матеріали та методи дослідження

Досліджувалася спечена кераміка з чистого ZnO без добавок пористістю 15%, мідь та срібло високої чистоти. Поверхня ZnO-кераміки була відполірована алмазною пастою дисперсністю 0,7—0,3 мкм. Сплави срібло—мідь готували переплавленням у вакуумі у графітових тиглях.

Досліди по змочуванню проводилися за методом лежачої краплі у вакуумі не нижче 10^{-3} Па.

Результати та їх обговорення

Результати експериментів по змочуванню ZnO-кераміки сплавами системи срібло—мідь представлені на рис. 1 у вигляді графіку залежності рівноважного крайового кута змочування від концентрації міді. Як видно з

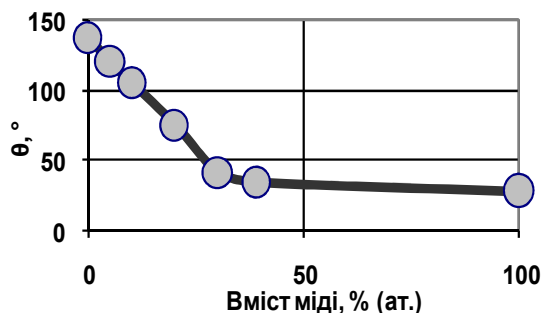


Рис. 1. Результати експериментів по змочуванню ZnO-кераміки розплавами системи Ag—Cu (вакуум, 1100 °С, витримка 15 хв).

наведених результатів, додавання міді до срібла дуже суттєво покращує змочування утвореним розплавом.

Варто зазначити, що в умовах експериментів (1100 °С, вакуум) відбувалося досить інтенсивне випаровування крапель, що є характерним для срібла, проте спостерігалось також розтікання розплавів, оскільки збільшувалася ширина підшови краплі. Отже, покращення змочування не можна пояснити ефектом гістерезису змочування, тобто зменшенням крайового кута відтікання у порівнянні з крайовим кутом натікання.

З дослідних зразків сплавів срібло—мідь були виготовлені шліфи, які досліджено методами оптичної мікроскопії. Результати наведено на рис. 2.

Як видно на представлених зображеннях, на міжфазній поверхні утворюється тонкий перехідний шар, товщина якого дещо, хоча й незначно, збільшується з підвищенням концентрації міді у краплях. Крім того, очевидно, підкладка розчиняється у розплаві, причому для високих

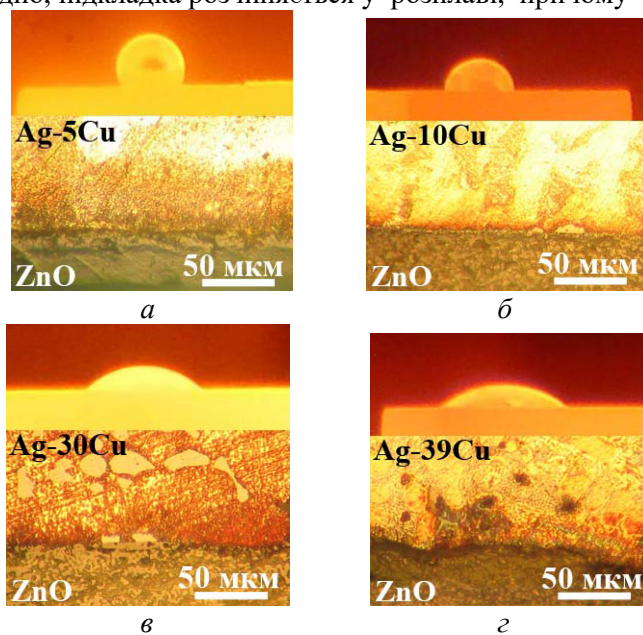


Рис. 2. Фотографії крапель срібло—мідь з різними концентраціями міді на поверхні ZnO-кераміки (1000 °С, 30 хв) та відповідні структури перехідних областей ($\times 400$): а — Ag—5Cu; б — Ag—10Cu; в — Ag—30Cu; г — Ag—39Cu.

Рис. 3. Крапля міді на поверхні ZnO-кераміки (1100 °С, вакуум, 30 хв).



концентрації міді розчинення ZnO значно помітніше. Якщо для сплавів Ag—5Cu та Ag—10Cu (рис. 2, *a*, *б*) лінія контакту металу з оксидом виглядає прямою, то для вищих концентрацій міді помітне руйнування ZnO під дією розплаву (рис. 2, *в*, *г*). Також варто зазначити підвищення поруватості підкладок внаслідок їх взаємодії з розплавами срібло—мідь, зокрема для Ag—5Cu помітно присутність шару з підвищеною поруватістю безпосередньо біля межі розділу фаз, а під ним розташований щільний ZnO (рис. 2, *a*). Зі збільшенням концентрації міді у сплаві шар з підвищеною поруватістю розповсюдився вглиб кераміки (рис. 2, *б—г*). Таким чином, метал взаємодіє з керамікою, а з підвищенням концентрації міді цей процес стає інтенсивнішим.

На рис. 3 представлено краплю міді на поверхні ZnO-кераміки, на рис. 4 наведено мікрофотографії перехідної області між застиглою міддю та ZnO-керамікою.

Мідь змочує ZnO найкраще серед усіх металевих розплавів, досліджених у цій роботі (рис. 3). Область контакту між міддю та ZnO має дуже неоднорідну, ймовірно острівцеву, структуру, присутні ділянки з тонким перехідним шаром і прямою лінією контакту (рис. 4, *a*), а також з нерівною лінією контакту, що є ознакою розчинення підкладки у розплаві (рис. 4, *б*), з товстим перехідним шаром відносно однорідної товщини (рис. 4, *в*), з товстим перехідним шаром неоднорідної товщини та сильно розчиненою у розплаві підкладкою (рис. 4, *г*).

Варто звернути увагу на мікроструктуру не лише перехідних областей між керамікою та металом, а й власне металевих крапель на відстані від міжфазної межі. Зокрема, на рис. 5 показано мікрофотографії шліфа з краплі Ag—39Cu, затверділої на поверхні ZnO: безпосередньо після виготовлення шліфів ділянки, що відповідають металу, виглядали відносно однорідними (рис. 5, *a*), але витримка на повітрі виявила значно складнішу структуру (рис. 5, *б*), очевидно, внаслідок окиснення компонентів сплаву. Аналогічні ознаки окиснення металевих крапель на повітрі спостерігаються і для інших досліджуваних контактних пар (рис. 2 та 4). Особливо складну мікроструктуру виявлено для краплі Ag—30Cu: після окиснення стали помітними включення світлого кольору та витягнутої, близької до овальної, форми, зорієнтовані вертикально або горизонтально (рис. 6).

У системі ZnO—Ag—Cu схильність до швидкого окиснення на повітрі виявляє лише цинк, отже ознаки цього окиснення свідчать про розчинення цинку у краплях.

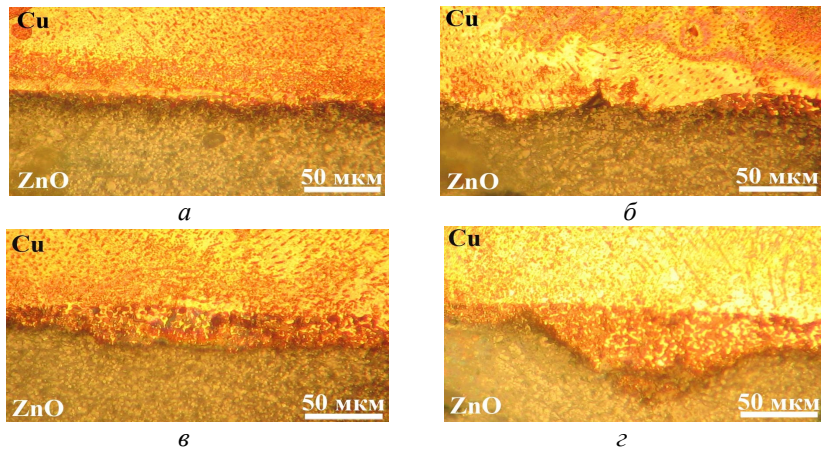


Рис. 4. Мікрофотографії міжфазної області, отримані зі шліфа, виготовленого з дослідного зразка, після експерименту по змочуванню ZnO-кераміки чистою міддю у вакуумі (1100 °C, 40 хв) ($\times 400$): *а* — тонкий перехідний шар; *б* — ознаки розчинення ZnO, острівцеві нової фази; *в* — рівномірний товстий перехідний шар; *г* — нерівномірний товстий перехідний шар.

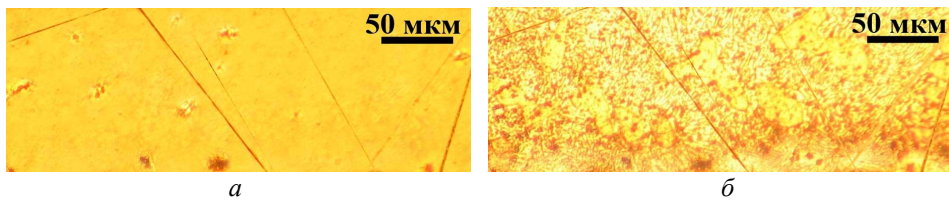


Рис. 5. Мікрофотографії, отримані зі шліфа краплі Ag—39Cu, застиглої на поверхні ZnO-кераміки ($\times 400$): *а* — безпосередньо після виготовлення шліфа; *б* — після витримки на повітрі.



Рис. 6. Мікрофотографія, отримана зі шліфа краплі Ag—30Cu, застиглої на поверхні ZnO-кераміки ($\times 100$).

Також варто зазначити, що мікроструктура застиглої на поверхні ZnO краплі міді аналогічна мікроструктурі альфа-латуні з низьким вмістом цинку [16], що теж є ознакою розчинення цинку у мідній краплі.

Згідно з даними роботи [17], у системах ZnO—Ag—Cu при 1000 °C та ZnO—Cu при 1100 °C у стані рівноваги присутні лише фази ZnO та металевих розплавів. Відновлення ZnO не є ймовірним. Проте існують роботи [18, 19], у яких описано сублімацію ZnO за високих температур з утворенням газоподібних кисню та цинку або кисню та Zn₂O. Ймовірно, розчинення газоподібного цинку у краплях й спричинило зміни їх мікроструктури, а розчинення кисню може суттєво покращувати змочування твердих оксидних матеріалів металевими розплавами [20].

Висновки

Підвищення концентрації міді у розплавах Ag—Cu суттєво покращує змочування ZnO-кераміки цими системами. Дослідження мікроструктури виявили ознаки присутності цинку у застиглих на поверхні ZnO металевих краплях. Ці ефекти можуть бути пояснені сублімацією ZnO в умовах експерименту (високі температури, вакуум) з подальшим розчиненням її продуктів, газоподібних цинку та кисню, у рідких краплях. Зокрема, розчинення кисню у метали покращує змочування ним оксидних поверхонь.

Список літератури

1. Morkoc H., Ozgur U. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons, 2008. 488 p.
2. Ozgur U., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H.A. Comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98, is. 4 (041301). P. 1—103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1992666>
3. Николаева Н.С. Смачивание расплавом Ag керамик на основе ZnO. IX Российская ежегодная конф. молодых научных сотрудников и аспирантов “Физикохимия и технологии неорганических материалов”. Сб. материалов. Москва: ИМЕТ РАН, 2012. С. 395.
4. Jiangyan Wang, Hansen Wang, Jin Xie, Ankun Yang, Allen Pei, Chun-Lan Wu, Feifei Shi, Yuyuan Liu, Dingchang Lin, Yongji Gong, Yi Cui. Fundamental study on the wetting property of liquid lithium. *Energy Storage Mater.* 2018. No. 14. P. 345—350. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.021>
5. Van Herwijnen T., De Jong W.A. Brass formation in a copper/zinc oxide CO shift catalyst. *J. Catalysis.* 1974. Vol. 34, No. 2. P. 209—214. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90030-X)
6. Herman R.G., Klier K., Simmons G.W., Finn B.P., Bulko J.B., Kobylinski T.P. Catalytic synthesis of methanol from COH₂: I. Phase composition, electronic properties, and activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalysts. *J. Catalysis.* 1979. Vol. 56, No. 3. P. 407—429. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90132-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90132-5)
7. Klier K. Structure and function of real catalysts. *Appl. Surface Sci.* 1984. Vol. 19, No. 1—4. P. 267—297. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(84\)90066-7](https://doi.org/10.1016/0378-5963(84)90066-7)
8. Spencer M.S. α -Brass formation in copper/zinc oxide catalysts: I. Bulk equilibrium concentrations of zinc under methanol synthesis and water-gas shift reaction conditions. *Surface Sci.* 1987. Vol. 192, No. 2—3. P. 323—328. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)81127-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)81127-5)
9. Topsoe N.-Y., Topsoe H. FTIR studies of dynamic surface structural changes in Cu-based methanol synthesis catalysts. *J. Molecular Catalysis A: Chemical.* 1999. Vol. 141, No. 1—3. P. 95—105. doi: 10.1016/S1381-1169(98)00253-2
10. Poels E., Brands D. Modification of Cu/ZnO/SiO₂ catalysts by high temperature reduction. *Appl. Catalysis A: General.* 2000. Vol. 191, No. 1—2. P. 83—96. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00307-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00307-5)
11. Fujitani T., Nakamura J. The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Appl. Catalysis A: General.* 2000. Vol. 191, No. 1—2. P. 111—129. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00313-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00313-0)
12. Batyrev E.D., Van Den Heuvel J.C., Beckers J., Jansen W.P.A., Castricum H.L. The effect of the reduction temperature on the structure of Cu/ZnO/SiO₂ catalysts for methanol synthesis. *J. Catalysis.* 2005. Vol. 229, No. 1. P. 136—143. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.012>
13. Van den Berg M.W.E., Polarz S., Tkachenko O.P., Klementiev K.V., Bandyopadhyay M., Khodeir L., Gies H., Muhler M., Grünert W. Cu/ZnO aggregates in siliceous mesoporous matrices: Development of a new model methanol synthesis catalyst. *J. Catalysis.* 2006. Vol. 241, No. 2. P. 446—455. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.020>
14. Sanches S.G., Flores J.H., de Avillez R.R., Pais da Silva M.I. Influence of preparation methods and Zr and Y promoters on Cu/ZnO catalysts used for methanol steam reforming.

- Int. J. Hydrog. Energy.* 2012. Vol. 37, No. 8. P. 6572—6579. <https://doi.org/10.1039/C5RA24163D>
15. Wang R., Wang H., Weng X., Dai J., Gong Z., Zhao C., Lu J., Cui Y., Bao X. Exploring the phase transformation in ZnO/Cu(111) model catalysts in CO₂ hydrogenation. *J. Energy Chem.* 2021. No. 60. P. 150—155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.023>
 16. Pantazopoulos G., Pantazopoulos G. Characterization of the microstructural aspects of machinable a-b phase brass. *Mater. Sci.* 2008. <https://www.semanticscholar.org/paper/Characterization-of-the-Microstructural-Aspects-of-Pantazopoulos-Pantazopoulos/b755dc2d4c62fd7475703eba4926f13484e63fb6>
 17. F*A*C*T-EQUILIB. URL:<https://www.crct.polymtl.ca/equiweb.php>
 18. Anthrop D.F., Sears A.W. Sublimation and thermodynamic properties of zinc oxide. *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68, No. 8. P. 2335—2342. <https://doi.org/10.1021/j100790a052>
 19. Wurster D.E., Oh E., Wang J.C. Determination of the mechanism for the decrease in zinc oxide surface area upon high-temperature drying. *J. Pharm. Sci.* 1995. Vol. 84, No. 11. P. 1301—1307. <https://doi.org/10.1002/jps.2600841109>
 20. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наук. думка, 1972. 196 с.

References

1. Morkoc, H., Ozgur, U. (2008). Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons. 488 p.
2. Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoc, H. A. (2005). Comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, is. 4 (041301), pp. 1—103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1992666>
3. Nikolayeva, N. S. (2012). Ag melt wetting of ZnO based ceramics. IX Rossiyskaya yezhegodnaya konf. molodykh nauchnykh sotrudnikov i aspirantov “Fiziko-khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh materialov”, Sbornik materialov, Moskva: IMET RAN, 395 p. [in Russian].
4. Jiangyan, Wang, Hansen, Wang, Jin, Xie, Ankun, Yang, Allen, Pei, Chun-Lan, Wu, Feifei, Shi, Yayuan, Liu, Dingchang, Lin, Yongji, Gong, Yi, Cui (2018). Fundamental study on the wetting property of liquid lithium. *Energy Storage Mater.*, No. 14, pp. 345—350. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.021>
5. Van Herwijnen, T., De Jong, W. A. (1974). Brass formation in a copper/zinc oxide CO shift catalyst. *J. Catalysis*, Vol. 34, No. 2, pp. 209—214. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90030-X)
6. Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. P., Bulko, J. B., Kobylinski, T. P. (1979). Catalytic synthesis of methanol from COH₂: I. Phase composition, electronic properties, and activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalysts. *J. Catalysis*, Vol. 56, No. 3, pp. 407—429. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90132-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90132-5)
7. Klier, K. (1984). Structure and function of real catalysts. *Appl. Surface Sci.*, Vol. 19, No. 1—4, pp. 267—297. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(84\)90066-7](https://doi.org/10.1016/0378-5963(84)90066-7)
8. Spencer, M. S. (1987). α -Brass formation in copper/zinc oxide catalysts: I. Bulk equilibrium concentrations of zinc under methanol synthesis and water-gas shift reaction conditions. *Surface Sci.*, Vol. 192, No. 2—3, P. 323—328. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)81127-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)81127-5)
9. Topsoe, N.-Y., Topsoe H. (1999). FTIR studies of dynamic surface structural changes in Cu-based methanol synthesis catalysts. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 141, No. 1—3, pp. 95—105. doi: 10/1016/S1381-1169(98)00253-2
10. Poels, E., Brands, D. (2000). Modification of Cu/ZnO/SiO₂ catalysts by high temperature reduction. *Appl. Catalysis A: General*, Vol. 191, No. 1—2, pp. 83—96. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00307-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00307-5)
11. Fujitani, T., Nakamura, J. (2000). The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Appl. Catalysis A: General*, Vol. 191, No. 1—2, pp. 111—129. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00313-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00313-0)
12. Batyrev, E. D., Van Den Heuvel, J. C., Beckers, J., Jansen, W. P. A., Castricum, H. L. (2005). The effect of the reduction temperature on the structure of Cu/ZnO/SiO₂ catalysts for methanol synthesis. *J. Catalysis*, Vol. 229, No. 1, pp. 136—143. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.012>

13. Van den Berg, M. W. E., Polarz, S., Tkachenko, O. P., Klementiev, K. V., Bandyopadhyay, M., Khodeir, L., Gies, H., Muhler, M., Grünert, W. (2006). Cu/ZnO aggregates in siliceous mesoporous matrices: Development of a new model methanol synthesis catalyst. *J. Catalysis*, Vol. 241, No. 2, pp. 446—455. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.020>
14. Sanches, S. G., Flores, J. H., de Avillez, R. R., Pais da Silva, M. I. (2012). Influence of preparation methods and Zr and Y promoters on Cu/ZnO catalysts used for methanol steam reforming. *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 37, No. 8, pp. 6572—6579. <https://doi.org/10.1039/C5RA24163D>
15. Wang, R., Wang, H., Weng, X., Dai, J., Gong, Z., Zhao, C., Lu, J., Cui, Y., Bao, X. (2021). Exploring the phase transformation in ZnO/Cu(111) model catalysts in CO₂ hydrogenation. *J. Energy Chem.*, No. 60, pp. 150—155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.023>
16. Pantazopoulos, G., Pantazopoulos, G. (2008). Characterization of the microstructural aspects of machinable a-b phase brass. *mater. Sci.* <https://www.semanticscholar.org/paper/Characterization-of-the-Microstructural-Aspects-of-Pantazopoulos-Pantazopoulos/b755dc2d4c62fd7475703eba4926f13484e63fb6>
17. F*A*C*T-EQUILIB. URL:<https://www.crct.polymtl.ca/equiweb.php>
18. Anthrop, D. F., Searsy, A. W. (1964). Sublimation and thermodynamic properties of zinc oxide. *J. Phys. Chem.*, Vol. 68, No. 8, pp. 2335—2342. <https://doi.org/10.1021/j100790a052>
19. Wurster, D. E., Oh, E., Wang, J. C. (1995). Determination of the mechanism for the decrease in zinc oxide surface area upon high-temperature drying. *J. Pharm. Sci.*, Vol. 84, No. 11, pp. 1301—1307. <https://doi.org/10.1002/jps.2600841109>
20. Naydich, Yu. V. (1972). Contact phenomena in metallic melts. Kyev: Nauk. dumka, 196 p. [in Russian].

Wetting of ZnO-ceramic with alloys of the silver-copper system in vacuum

O. V. Durov*, V. V. Poluyanskaya, T. V. Stetsyuk

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS
of Ukraine, Kyiv

*E-mail: avdu@ukr.net

Zinc oxide is a wide-gap semiconductor with unique properties, used for the manufacture of catalysts, electrodes, transistors, etc. In these applications, there is a need for metallization and joining of ZnO-based materials, using of molten metal filler is an effective method. Contact of zinc oxide and liquid metals is almost not studied in comparison to other oxide materials. In this work the wetting of zinc oxide based ceramic with metal melts of the silver-copper system in high vacuum was studied. Alloys with concentration of copper (% (at.)) 0 (pure silver), 5, 10, 20, 30, 39, 100 (pure copper) were used. Increasing the concentration of copper in the silver-copper melts significantly improves the wetting of ZnO-ceramic with these liquids, the contact angles decrease from 137° for the pure silver to 28° for the pure copper. Investigations of the microstructure show presence of relatively thin transition layers on the interfaces for silver-copper alloys, for the pure copper case the interface has complex “island-like” microstructure. Also a ruination of ZnO-ceramic substrates due to an interaction with metal melt was noted, the higher copper concentration, the more intensive ruination. Also some signs of the presence of zinc in the metal drops solidified on the zinc oxide surface were revealed, such as, intensive oxidation of the drops in air at room temperature. The oxidation shows complex multiphase microstructure of the solidified drops. After wetting of the zinc oxide with pure copper the solidified metal has microstructure of brass (Cu—Zn alloy) with low zinc concentration. The effects observed can be explained by sublimation of the zinc oxide under experimental conditions (high temperatures, vacuum) with formation of gaseous products (oxygen and vapor of zinc), which subsequently dissolve in silver-copper liquid drops. In particular, the dissolution of oxygen in the Ag—Cu melt improves its wetting of surfaces of solid oxides and presence of zinc in solidified drops provides its oxidization in air.

Keywords: zinc oxide, wetting with metals, contact interaction, microstructure, transition layer.