

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 68.35.bd, 68.37.Hk, 68.47.De, 68.55.J-, 81.20.Vj, 81.40.Ef

Кінетика диспергування під час відпалу у вакуумі тонких подвійних гафнієво-паладієвих плівок, нанесених на оксидні керамічні матеріали

I. I. Gab, T. V. Stetsyuk

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Академіка Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Досліджено кінетику диспергування тонких гафнієво-паладієвих подвійних плівок, нанесених на лейкосапфір, алюмооксидну та діоксидноцирконієву кераміку та відпалених у вакуумі за температур до 1200°C впродовж різних термінів витримки за кожної температури (від 5 до 20 хв). Подвійні плівки складалися з двох шарів. Перший металізований шар являв собою гафнієву наноплівку завтовшки 150 нм, нанесену на поверхню оксиду. На неї наносили другий паладієвий шар завтовшки 1,5 мкм, який мав слугувати лютцем для з'єднання між собою металізованих оксидних зразків. Виявлено, що ці плівки залишаються досить щільними під час їх нетривалого (5 хв) нагрівання до 1200°C, а після збільшення часу відпалу вони інтенсивно диспергують. Побудовано кінетичні криві диспергування плівок на всіх оксидах залежно від температури відпалу та часу витримки за кожної температури та виготовлено дослідні зразки наведених оксидів зварюванням тиском та лютуванням з використанням результатів досліджень.

Ключові слова: кінетика диспергування, гафнієво-паладієва подвійна плівка, відпал, оксидний матеріал.

The dispersion kinetics of hafnium-palladium thin double-films deposited

Corresponding author: Tetyana Vitaliyivna Stetsyuk
E-mail: tvst@ukr.net

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhizhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. I. Gab and T. V. Stetsyuk, Dispersion Kinetics during Vacuum Annealing of Thin Double Hafnium-Palladium Films Deposited onto Oxide Ceramics Materials, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 9: 1225–1234 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.09.1225](https://doi.org/10.15407/mfint.43.09.1225).

onto leucosapphire, alumina and zirconia ceramics and annealed in vacuum at temperatures up to 1200°C at different exposure intervals at each temperature (from 5 to 20 min) is studied. The double-films consisted of two layers. The first one consists of metallized layer—hafnium nanofilms with 150 nm thickness deposited onto oxide surface. The second—palladium layer with 1.5 μm thickness is deposited onto first one and supposed to serve as a solder when the metallized oxide samples are joined together. As established, these films remain sufficiently dense when they are briefly (5 min) heated up to 1200°C, and after annealing time raising they intensively disperse. The kinetic curves of films decomposition on all oxides are built depending on the annealing temperature, and experimental samples of given oxides are fabricated by pressure welding and soldering using results of present investigation.

Key words: kinetics of disintegration, hafnium-palladium double-film, annealing, oxide material.

(Отримано 2 квітня 2021 р.)

1. ВСТУП

З'єднання керамічних матеріалів між собою та з металами виконують двома основними методами: лютуванням розтопленим металевим лютцем [1–3] та твердофазним зварюванням тиском [4–6].

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

Водночас є відомості про те, що зменшення товщини лютованого шва призводить до значного збільшення міцності лютованого з'єднання [10–12]. Одержати лютовані або зварні з'єднання металізованої кераміки можливо за рахунок зменшення товщини як металізованого покриття на кераміці, так і самого лютцевого шару. Цього можна досягти, якщо лютцевий метал наносити у вигляді досить тонкої плівки, товщина якої не перевищує кількох мікронів. Крім того, тонкий лютований шов дозволяє одержувати прецизійні зварні або лютовані керамічні та кераміко-металеві вузли, які знайшли за-

стосування у мікроелектроніці, радіотехніці, НВЧ-техніці тощо.

Цю мету можна реалізувати шляхом нанесення на керамічні поверхні подвійних металевих плівок, одна з яких має товщину 100–200 нм і складається з адгезійно-активного металу, наприклад, титан, хром та ін., а другий дещо товщий шар (2–3 мкм) являє собою лютець, наприклад, мідь, срібло тощо, що забезпечить з'єднання металізованих керамічних матеріалів під час лютування або зварюванні тиском з тонким лютованим швом 2–4 мкм завтовшки.

З літературних джерел відомо про застосування дво- та багатошарових металевих покриттів у виробництві літальних апаратів, в імплантних конструкціях у тілі людини, у пристроях плоских дисплеїв, світловипромінювальних пристроях і сонячних батареях, у вузлах тертя як чутливих елементів тензодатчиків, ерозійно-стійких покриттів лопаток двигунів різного призначення, покриття для різального інструменту та деталей машин [13–18].

Структура таких дво- або багатофазних покриттів та їхня поведінка під час відпалу є важливим напрямком досліджень.

Дослідження кінетики диспергування гафнієво-паладієвих двошарових покриттів (плівок) на оксидах під час відпалу у вакуумі та створення на їх основі лютованих та зварних з'єднань оксидної кераміки з надтонким лютованим швом, товщина якого не перевищує 5 мкм, є метою даної роботи.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У даній роботі використано електронно-променевий спосіб нанесення металевих плівок.

Товщину нанесених наноплівки вимірювали двома методами:

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

Тверді неметалеві підкладки виготовлені з лейкосапфіру, алюмооксидної та діоксидно-цирконієвої керамік і являли собою невеликі тонкі пластинки розмірами $4 \times 3 \times 2$ мм³. Одна з плоских поверхонь кожного зразка добре відполірована до шорсткості $R_z = 0,03\text{--}0,05$ мкм. Після полірування всі зразки ретельно знежирені та відпалені в вакуумі за температури 1100°C протягом однієї години.

Подвійні металеві плівки на оксидах (лейкосапфір, алюмооксидна та діоксидно-цирконієва кераміки) складалися з двох шарів різної товщини. Перший шар являв собою наноплівку гафнію завтовшки 150 нм, яка напилена безпосередньо на відполіровані поверхні оксидів і слугувала металізаційним покриттям для нанесення на

них другого більш товстого шару. Цей другий шар завтовшки 1,5 мкм являв собою плівку паладію, яка слугувала лютцевим матеріалом для з'єднання металізованих оксидів лютуванням або зварюванням тиском. Якість всіх нанесених наноплівкок контролювали за допомогою металографічного мікроскопу ХЖЛ-17. Зразки з нанесеними на них металевими плівками відпалювали у вакуумній камері за різних температур (від 1000 до 1200°C) у вакуумі не менше, ніж $2 \cdot 10^{-3}$ Па протягом різних проміжків часу (від 5 до 20 хв).

Відпалені зразки досліджували за допомогою сканувальних електронних мікроскопів JSM-6700 F та Superprobe-733, отримуючи мікрофотографії. З використанням цих мікрофотографій визначені площі островців металу на поверхні неметалевих зразків планіметричним методом, тобто визначення маси вирізаних з паперових відбитків мікрофотографій елементів металізованих поверхонь зразків [11]. Одержані експериментальні дані оброблювали у вигляді графіків, які демонстрували залежність площ поверхонь зразків, вкритих металевими плівками, від параметрів відпалу (температури, часу).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вихідні подвійні плівки гафній–паладій на всіх оксидах були суцільними і залишалися такими після п'ятихвилинного відпалу за температури 1000°C, а вже після десятихвилинної витримки за цієї ж температури в плівці з'явилися певні зміни, навіть незначні тріщини, які мало порушили суцільність самої плівки.

З подальшим збільшенням часу витримки до 20 хвилин за температури 1000°C плівка помітно диспергувала. Підйом температури відпалу до 1100°C пришвидшив процес диспергування плівки

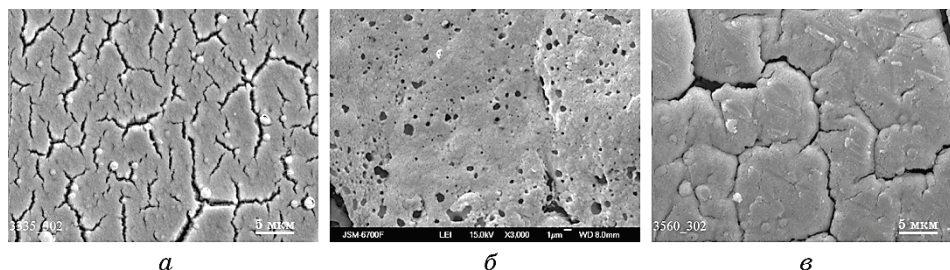


Рис. 1. СЕМ-зображення подвійної плівки гафній–паладій на оксидах, відпаленої у вакуумі за температури 1100°C протягом 5 хв, $\times 3000$: *a* — алюмооксидна кераміка; *б* — лейкосапфір; *в* — діоксидно-цирконієва кераміка.

Fig. 1. SEM-image double hafnium-palladium film onto oxides which is annealed in vacuum during 5 min at 1100°C, $\times 3000$: *a*—alumina ceramics; *б*—leucosapphire; *в*—zirconia ceramics.

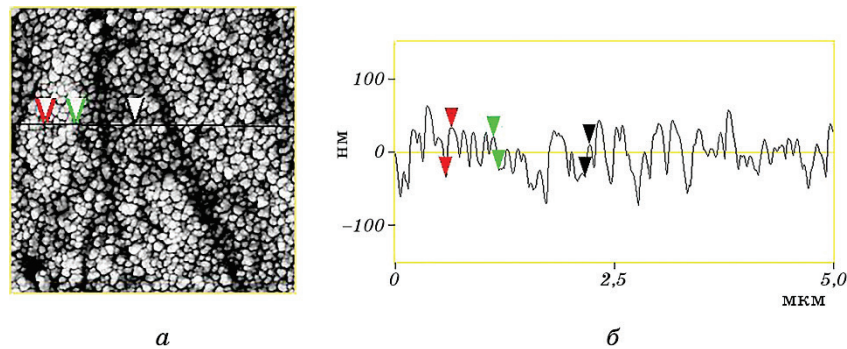


Рис. 2. АСМ-зображення подвійної плівки гафній-паладій на діоксидно-цирконієвій кераміці, відпаленої у вакуумі за температури 1100°C протягом 10 хв: *a* — зображення з перетинами, по яким вимірювали профілограму плівки; *б* — профілограма плівки.

Fig. 2. AFM-image of double hafnium-palladium film onto zirconia ceramics which is annealed in vacuum during 10 min at 1100°C: *a*—images of intersections on which the film profilogram is measured; *б*—the film profilogram.

(рис. 1), оскільки вже після п'ятихвилинної витримки в ній з'явилися пори та тріщини, кількість яких збільшилась після десятихвилинного відпалу.

На зображенні подвійної плівки гафній-паладій на діоксидно-цирконієвій кераміці (рис. 2), зробленому за великого збільшення під атомно-силовим мікроскопом, можна побачити значну кількість спучувань та розривів, але до цього ж висота спучувань ще була відносно невеликою і переважно не перевищувала 50 нм. Після

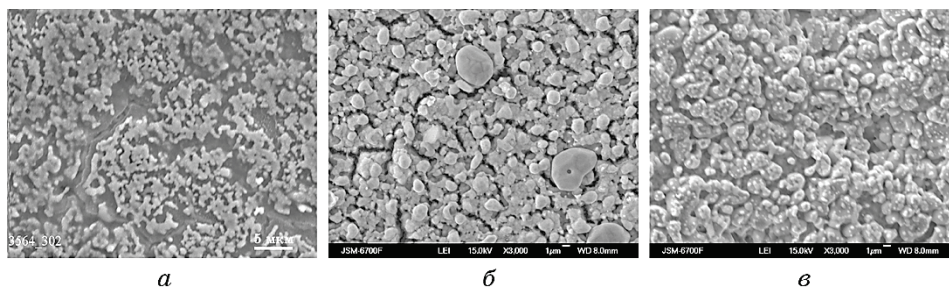


Рис. 3. СЕМ-зображення подвійної плівки гафній-паладій на оксидах, відпаленої у вакуумі за температури 1200°C протягом 10 хв, $\times 3000$: *a* — алюмооксидна кераміка; *б* — лейкосапфір; *в* — діоксидно-цирконієва кераміка.

Fig. 3. SEM-image double hafnium-palladium film onto oxides which is annealed in vacuum during 10 min at 1200°C, $\times 3000$: *a*—alumina ceramics; *б*—leucosapphire; *в*—zirconia ceramics.

двадцятихвилинного відпалу процес диспергування особливо пришвидшився і вже стала помітна взаємодія паладієвого шару плівки з металізаційним гафнієвим шаром.

Відпал плівки за температури 1200°C призвів до помітного її диспергування вже після п'ятихвилинної витримки, котре стрімко посилювалось після десятихвилинної витримки (рис. 3), а після двадцятихвилинного відпалу паладієвий шар вже помітно взаємодіяв з гафнієвою металізацією. На зображенні подвійної плівки гафній–паладій на лейкосапфірі (рис. 4), відпаленої протягом 20 хв за температури 1200°C , зробленому за великого збільшення під атомно-силовим мікроскопом, добре видно, що плівка почала інтенсивно спучуватися та розриватися за рахунок досить інтенсивної взаємодії гафнію та паладію. Висота спучувань сягала 250 нм.

На рисунку 5 наведені кінетичні криві диспергування подвійних гафнієво-паладієвих плівок, нанесених на лейкосапфір, алюмооксидну та діоксидно-цирконієву кераміки та відпалених у вакуумі за температур $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. З цих графіків випливає, що найбільш стійкою до відпалу є подвійна плівка на діоксидно-цирконієвій кераміці, так як вона вкриває більш, ніж 80% площі підкладки навіть після двадцятихвилинного відпалу за температури 1200°C , водночас, як плівка на лейкосапфірі та алюмооксидній кераміці, відпалена в тих же умовах, вкриває лише біля 75% поверхні підкладки.

Отже, за результатами наведених даних можна рекомендувати виконувати з'єднання діоксидно-цирконієвої кераміки через подвійну гафнієво-паладієву плівку в усьому дослідженому температурно-часовому діапазоні, оскільки плівка зберігає високу щіль-

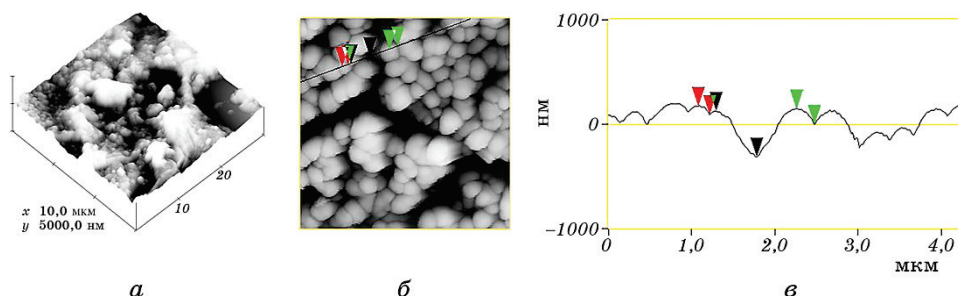


Рис. 4. АСМ-зображення подвійної плівки гафній–паладій на лейкосапфірі, відпаленої у вакуумі за температури 1200°C протягом 20 хв: *а* — тривимірне зображення; *б* — зображення з перетинами, по яким вимірювали профілограму плівки; *в* — профілограма плівки.

Fig. 4. AFM-image of double hafnium-palladium film onto leucosapphire which is annealed in vacuum during 20 min at 1200°C : *a*—three-dimensional image; *b*—images of intersections on which the film profilogram is measured; *c*—the film profilogram.

ність під час відпалу. Що стосується лейкосапфіру та алюмооксидної кераміки, металізованої цією подвійною плівкою, то і в цьому разі з'єднання можна виконувати за температур неперевисуючих 1100°C без часових обмежень, а за температури 1200°C процес з'єднання варто обмежити 5 хв, коли відпалена плівка вкриває близько 85% поверхні оксиду.

За технологічним режимом з'єднання, розробленим з використанням побудованих графіків, були виготовлені зварюванням тиском дослідні зразки діоксидно-цирконієвої кераміки між собою через гафнієво-паладієву подвійну плівку зі зварним швом, товщина якого не перевищує 2,5 мкм (рис. 6).

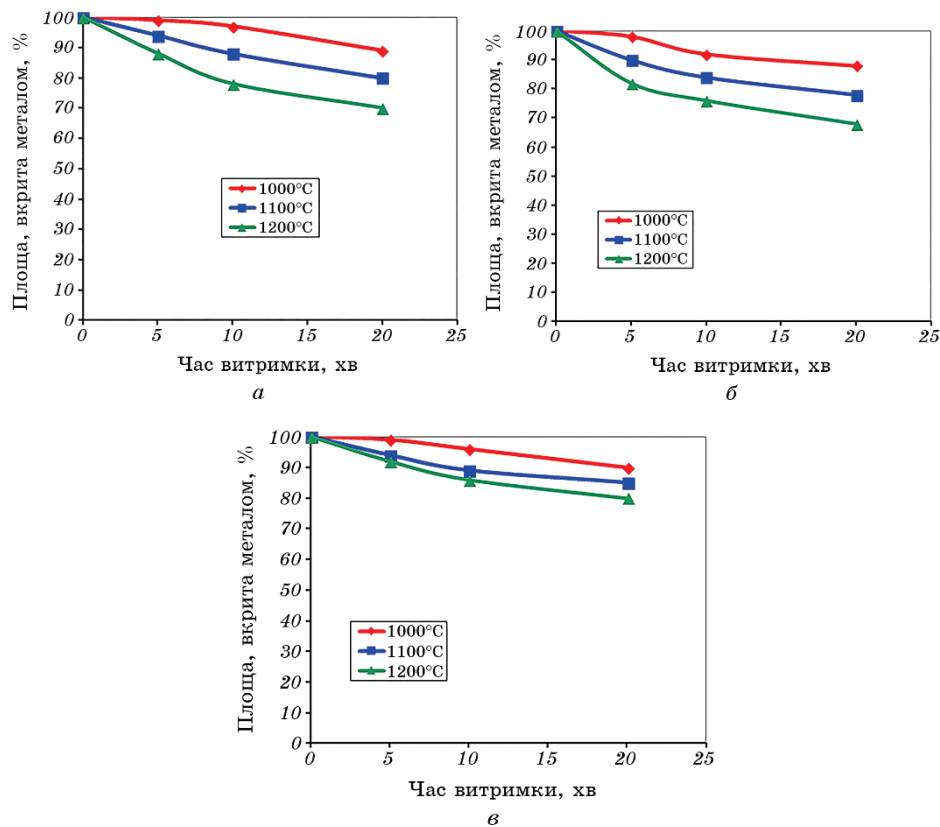


Рис. 5. Залежність площі оксиду, вкритої подвійною плівкою гафній-паладій, від часу відпалу за різних температур ($1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$): *a* — алюмооксидна кераміка; *б* — лейкосапфір; *в* — діоксидно-цирконієва кераміка.

Fig. 5. Oxides area covered by double hafnium-palladium film dependence on annealing time at various temperatures ($1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$): *a*—alumina ceramics; *б*—leucosapphire; *в*—zirconia ceramics.

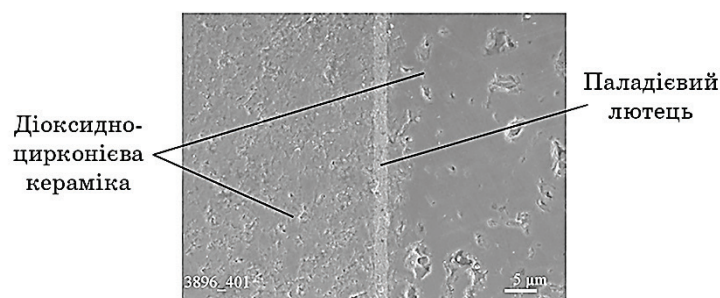


Рис. 6. З'єднання діоксидно-цирконієвої кераміки, виготовлене зварюванням тиском через подвійну плівку гафній-паладій, з надтонким зварним швом, $\times 2000$.

Fig. 6. Zirconia ceramics joint made by pressure welding using double hafnium-palladium film having ultrathin welding seam, $\times 2000$.

4. ВИСНОВКИ

Дослідження кінетики диспергування подвійної гафнієво-паладієвої плівки, нанесеної на поверхні алюмооксидної кераміки, лейкосапфіру та діоксидно-цирконієвої кераміки, виявило, що за температур відпалу до 1100°C плівка є ще досить щільною, навіть після двадцятихвилинного відпалу, коли вона вкриває майже 90–95% поверхні оксидного зразка.

Підвищення температури відпалу плівки до 1200°C , особливо за довготривалої витримки (до 20 хв), значно посилює інтенсивність диспергування та взаємодію шарів плівки, в результаті чого відсоток поверхні оксидів, що вкрита плівкою, зменшується навіть до 75% у випадку плівки, нанесеної на алюмооксидну кераміку. Взагалі найбільш стійкою до відпалу є плівка на діоксидно-цирконієвій кераміці, а найменш стійкою — на алюмооксидній кераміці.

За результатами досліджень побудовані кінетичні криві диспергування під час відпалу до 1200°C в межах проміжків часу від 5 до 20 хв подвійної гафнієво-паладієвої плівки на всіх трьох оксидах, що дає змогу вибрати оптимальні параметри технологічних режимів (температуру, час) з'єднання керамічних оксидних матеріалів, металізованих цією плівкою, лютуванням або зварюванням тиском.

За технологічними режимами, розробленими з використанням даних графіків, були виготовлені зварюванням тиском дослідні зразки з'єднань між собою діоксидно-цирконієвої кераміки через подвійну гафнієво-паладієву плівку, міцність яких сягала 150 МПа, а товщина зварного шва не перевищувала 2,5 мкм.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. А. Рубашев, Г. И. Бердов, В. Н. Гаврилов, *Термостойкие диэлектрики и их спаи с металлами в новой технике* (Москва: Атомиздат: 1980).
2. Ю. В. Найдич, *Контактные явления в металлических расплавах* (Киев: Наукова думка: 1972).
3. Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко, *Пайка металлов* (Москва: Машиностроение: 1967).
4. Н. Ф. Казаков, *Диффузионная сварка материалов* (Москва: Машиностроение: 1976).
5. В. А. Бачин, *Теория, технология и оборудование диффузионной сварки* (Москва: Машиностроение: 1991).
6. И. И. Метелкин, М. А. Павлов, Н. В. Поздеева, *Сварка керамики с металлами* (Москва: Металлургия: 1977).
7. В. Р. Евдокимов, С. Л. Каштанов, Л. Н. Ладо, С. Н. Шубин, *Сварочное производство*, **8**: 2 (1995).
8. М. Сираканэ, М. Накахаси, Т. Ямадзаки, *Способ соединения оксида алюминия и металла*, Заявка 60-239373 Япония (Опубл. 28.11.85).
9. Н. Масару, И. Юити, К. Канэя, *Метод соединения металла и керамики*, Заявка 380163 Япония (Опубл. 04.04.91).
10. Y. Naidich, *Industrial Ceramics*, **19**, No. 3: 162 (1999).
11. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров, *Доповіді академії наук*, **35**: 97 (2007).
12. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров, *Техника машиностроения*, **1**: 28 (2006).
13. В. М. Якович В. М. Комаровская. *Материалы XII Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и студентов БНТУ «Инженерно-педагогическое образование в XXI веке» (19–20 мая 2016, Минск)* (Минск: 2016), ч. 2, с. 215.
14. А. А. Андреев, Г. И. Костюк, Н. А. Минав, *Авиационно-космическая техника и технология*, **89**, № 2: 28 (2012).
15. С. В. Зайцев, Ю. В. Герасименко, М. В. Лобанов, А. М. Ховив, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **16**, № 2: 153 (2014).
16. Т. А. Лобанова, А. О. Волхонский, И. В. Блинков, *Инноватика и экспертиза*, **10**, № 1: 76 (2013).
17. Д. В. Великодный, С. И. Проценко, И. Е. Проценко, *Физическая инженерия поверхности*, **6**, № 1–2: 37 (2008).
18. M. Naveed, A. Obrosof, and S. Weib, *Hindawi Publishing Corporation Conf. Papers in Science*, Volume 2015, article ID 873543.
19. С. Метфессель, *Тонкие пленки, их изготовление и измерение* (Москва–Ленинград: Госэнергоиздат: 1963).
20. Г. Хаас, Р. Э. Тун, *Физика тонких пленок* (Москва: Мир: 1968).

REFERENCES

1. M. A. Rubashev, G. I. Berdov, and V. N. Gavrilov, *Termostoykiye Dielektriki i Ikh Spai s metallami v Novoy Tekhnike* (Moscow: Atomizdat: 1980) (in Russian).

2. Yu. V. Naidich, *Kontaktnyye Yavleniya v Metallicheskih Rasplavakh* (Kyiv: Naukova Dymka: 1972) (in Russian).
3. N. F. Lashko and S. V. Lashko, *Payka Metallov* (Moscow: Mashinostroyeniye: 1967) (in Russian).
4. N. F. Kazakov, *Diffuzionnaya Svarka Materialov* (Moscow: Mashinostroyeniye: 1976) (in Russian).
5. V. A. Bachin, *Teoriya, Tekhnologiya i Oborudovanie Diffuzionnoy Svarki* (Moscow: Mashinostroyeniye: 1991) (in Russian).
6. I. I. Metelkin, M. A. Pavlov, and N. V. Pozdeeva, *Svarka Keramiki s Metallami* (Moscow: Metallurgiya: 1977) (in Russian).
7. V. R. Yevdokimov, S. L. Kashtanov, L. N. Lado, and S. N. Shubin, *Svarochnoe Proizvodstvo*, **8**: 2 (1995) (in Russian).
8. M. Shirakane, M. Nakahashi, and T. Yamazaki, *Method of Joining Aluminium Oxide and Metal*, Application 60-239373 Japan (Published 28.11.85).
9. N. Masaru, I. Yuiti, and K. Kaneya, *Method of Joining Metal and Ceramics*, Application 380163 Japan (Published 04.04.91).
10. Y. Naidich, *Industrial Ceramics*, **19**, No. 3: 162 (1999).
11. Yu. V. Naidich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, and S. V. Dukarov, *Dopovidi Akademiyi Nauk*, **35**: 97 (2007) (in Russian).
12. Yu. V. Naidich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, and S. V. Dukarov, *Tekhnika Mashinostroeniya*, **1**: 29 (2006) (in Russian).
13. V. M. Yakovich and V. M. Komarovskaya, *Materialy XII Respublikanskoy Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii Molodykh Uchyonykh i Studentov BNTU 'Inzhenerno-Pedagogicheskoye Obrazovaniye v XXI Veke' (19–20 May 2016)* (Minsk: 2016), ch. 2, p. 215 (in Russian).
14. A. A. Andreyev, G. I. Kostyuk, and N. A. Minav, *Aviatsionno-Kosmicheskaya Tekhnika i Tekhnologiya*, **89**, No. 2: 28 (2012) (in Russian).
15. S. V. Zaytsev, Yu. V. Gerasimenko, M. V. Lobanov, and A. M. Khoviv, *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy*, **16**, No. 2: 153 (2014) (in Russian).
16. T. A. Lobanova, A. O. Volkhonskiy, and I. V. Blinkov, *Innovatika i Ekspertiza*, **10**, No. 1: 76 (2013) (in Russian).
17. D. V. Velikodnyy, C. I. Protsenko, and I. Ye. Protsenko, *Fizicheskaya Inzheneriya Poverkhnosti*, **6**, No. 1–2: 37 (2008) (in Russian).
18. M. Naveed, A. Obrosof, and S. Weib, *Hindawi Publishing Corporation Conf. Papers in Science, Volume 2015, Article ID 873543*.
19. S. Metfessel, *Tonkie Plenky, Ikh Izgotovlenie i Izmerenie* (Moscow–Leningrad: 1963) (in Russian).
20. G. Khaas and R. E. Tun, *Fizika Tonkikh Plyonok* (Moscow: Mir: 1968) (in Russian).