

Ю.Г. Задорожный, С.И. Ковтун, инженеры (Черниг.технологич. ин-т),  
А.А.Россошинский, д-р техн.наук, В.С. Несмих, канд. техн. наук  
(Ин-т электросварки им. Е.О. Патон АН УССР)

## ДИФФУЗИОННАЯ СВАРКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ВИСМУТА С ЖАРОСТОЙКИМ СПЛАВОМ

*Ключевые слова:* диффузионная сварка, высокотемпературная пьезокерамика, металлы, барьерная прослойка, реакции замещения, термодинамический расчет, сварные соединения, механическая прочность

Широкое распространение в измерительной технике получили пьезокерамические материалы. Они используются, в частности, в пьезоакселерометрах и датчиках давлений. Датчики, изготовленные на основе пьезокерамики, имеют малые габарит и вес, устойчивы по отношению к радиоактивному излучению и не требуют использования источника питания.

В настоящее время в измерительной технике наблюдается тенденция увеличения верхнего предела температурного интервала эксплуатации датчиков. Применяемые в них высокотемпературные пьезокерамические материалы ТВ-2 на основе титаната висмута работоспособны при температурах 773 К. Однако использовать их в датчиках, работающих при температурах выше 473 К, не позволяет наличие клеевого соединения пьезокерамики с металлической арматурой. Указанная низкая максимально допустимая температура эксплуатации датчиков требует их принудительного охлаждения либо удаления от зоны нагрева. Это значительно повышает стоимость и ухудшает точность измерения. Поэтому актуальной является разработка такого способа соединения пьезокерамики с жаростойким сплавом, который позволил бы повысить верхний предел температурного интервала эксплуатации датчиков.

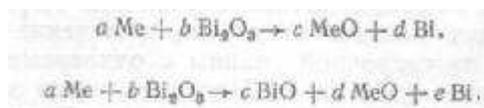
Особенностью высокотемпературной пьезокерамики на основе титаната висмута является наличие в ее составе до 70 % по массе висмута. (в химически связанном состоянии). В процессе эксплуатации датчиков на поверхности пьезокерамики возможно восстановление висмута и образование легкоплавкой эвтектики с контактирующим металлом.

Оценка существующих способов получения сварных соединений пьезокерамики с жаростойким сплавом показывает, что сварные соединения, обладающие необходимой устойчивостью при температурах эксплуатации пьезодатчиков, могут быть получены диффузионной сваркой через медную прокладку. В технологии сварки разнородных материалов (каковыми являются в данном случае медь и пьезокерамика) для предотвращения образования нежелательных фаз в зоне контакта используют барьерный слой.

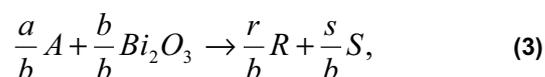
В рассматриваемом случае назначение барьерного слоя состоит в воспрепятствовании проникновению висмута к поверхности меди.

Настоящая работа посвящена выбору материала и толщины барьерного слоя.

Материал барьерного слоя выбирали на основе термодинамических расчетов топохимических реакций взаимодействия между свариваемыми материалами и по результатам анализа двойных диаграмм. При этом рассматривали взаимодействие металлов, которые входят в состав сплавов, наиболее часто используемых в металлокерамических конструкциях [1]. Пригодность металла для барьерного слоя определяли на основе термодинамического расчета равновесия химических реакций замещения, протекающих в зоне контакта свариваемых материалов [2]. Оценивали взаимодействие содержащегося в составе пьезокерамики структурно-свободного оксида висмута с металлом по уравнениям реакций замещения:



Направление протекания реакций определяли по изменению энергии Гиббса в результате взаимодействия материалов [2]. Если записать анализируемые уравнения в виде



где A, R, S — реагирующие компоненты; a, b, r, s, g, —

$$\Delta G = \left[ \frac{r}{b} (\Delta G_r) + \frac{s}{b} (\Delta G_s) \right] - \left[ \frac{a}{b} (\Delta G) + \frac{b}{b} (\Delta G_b) \right], \quad (4)$$

5 — коэффициенты, уравнивающие валентности реагирующих компонентов, то изменение энергии Гиббса можно представить следующим образом:

где  $\Delta G_r$ ,  $\Delta G_s$ ,  $\Delta G_a$ ,  $\Delta G_b$  — энергии образования оксидов при 1000 К.

Расчеты проводили для температуры 1000 К. Термодинамические данные для расчетов взяты из работы [3, 4]. Его результаты показали, что все рассматриваемые металлы могут вытеснить висмут из его оксида в процессе диффузионной сварки:

Материал барьерного слоя	ΔG, кДж/моль	Материал барьерного слоя	ΔG, кДж/моль
Cu	-3,5	Nb	-628
Ni	-151	V	-658
Co	-202	Si	-750
Mo	-287	Ti	-973
Fe	-298	Zr	-1069
W	-306	Al	-1065
Cr	-584		

Попадание висмута через барьерный слой в медную прокладку может сопровождаться образованием легкоплавкой эвтектики меди с висмутом, снижением пластичности и разрушением сварного соединения. Можно ожидать, что при использовании в качестве барьерного слоя металла, не склонного к взаимной растворимости с висмутом, взаимодействие пьезокерамики с материалом барьерного слоя будет происходить в зоне малой протяженности — из-за невозможности удаления продуктов взаимодействия из зоны контакта материалов.

Возможность взаимодействия материала барьерного слоя с висмутом и медью оценивали по двойным диаграммам [5]. Наиболее вероятным путем взаимодействия металлов в процессе диффузионной сварки является образование неограниченных твердых растворов. Однако в этом случае ресурс работы барьерного слоя, определяемый продолжительностью его существования, будет ограничен — ввиду диффузионного растворения его в свариваемых материалах. Наиболее подходящими материалами для барьерного слоя являются железо и хром, так как они не склонны к взаимной растворимости с висмутом в широком интервале температур. Результаты взаи-

модействия материалов барьерного слоя с висмутом и медью представлены в таблице.

Материалом барьерного слоя выбрали хром, поскольку он не склонен к растворимости с висмутом и имеет ограниченную взаимную растворимость с медью. Преимуществом хрома по сравнению с железом является высокая устойчивость против окисления.

Влияние барьерного слоя на механическую прочность сварных соединений оценивали при испытаниях на растяжение сварных металлопьезокерамических конструкций [2]. Керамические заготовки диаметром 5 мм и толщиной 3... 4 мм сваривали через медные прокладки толщиной 0,3 мм с деталями из сплава ХН67ВМТЮ. Перед сваркой на свариваемую поверхность пьезокерамики наносили слой хрома методом термического испарения в вакууме. Сварное соединение испытывали на растяжение, фиксируя значение разрушающей нагрузки и характер разрушения.

Испытания показали, что при использовании слоя хрома толщиной <0,01 мкм прочность сварного соединения выше, чем без него, однако значение последней не достигает прочности пьезокерамики. При толщине прослойки хрома >0,01 мкм прочность сварного соединения выше. Это может быть объяснено полным исключением влияния висмута по всей поверхности. При толщине слоя хрома 0,1 мкм прочность сварного соединения становится сравнимой с прочностью пьезокерамики (30... 35 МПа). Использование барьерного слоя толщиной более 0,1 мкм сопровождается разрушением сварной конструкции при испытании по пьезокерамике. При толщине барьерного слоя хрома > 1,5 мкм значение нагрузки, разрушающей сварную конструкцию, уменьшается. Это может быть связано с увеличением уровня остаточных напряжений в пьезокерамике, вызванным различием механических характеристик пьезокерамики и слоя хрома. В качестве оптимальной принята толщина барьерного слоя хрома 0,1... 1,0 мм.

Экспериментальная проверка служебных характеристик соединений показала, что после проведения поляризации и стабилизации (отжига) пьезокерамика ТВ-2 в составе сварного узла будет иметь пьезоэлектрические характеристики на уровне, близком к их исходному значению. Кратковременный и многократный нагрев до 873 К и охлаждение узла со скоростью 0,3 К/с не снижает механическую прочность соединения.

## Выводы

1. Использование при диффузионной сварке барьерного слоя хрома между пьезокерамикой ТВ-2 и медной прокладкой обеспечивает полу-

Материал барьерного слоя	Продукт взаимодействия с висмутом	Продукт взаимодействия с медью
Ni	Интерметаллид ( $T_{ал} = 544$ К)	Твердый раствор
Co	Интерметаллид ( $T_{ал} = 521$ К)	То же
Si	Интерметаллид	» »
Fe	Нет взаимной растворимости	» »
Si	Эвтектика ( $T_{пл} = 540$ К)	Эвтектика ( $T_{пл} = 1075$ К)
Ti	Интерметаллид	Эвтектика ( $T_{пл} = 1163$ К)
Pt	Эвтектика ( $T_{пл} = 2040$ К)	Твердый раствор
Cr	Нет взаимной растворимости	Ограниченный твердый раствор

чение равнопрочных металлокерамических конструкций.

2. Нижний предел толщины барьерного слоя ограничивается диффузионным растворением его в свариваемых материалах, а верхний — снижением механической прочности сварного соединения, что может быть обусловлено повышением уровня остаточных напряжений в пьезокерамике. Для рассмотренного сочетания свариваемых материалов (ТВ-2+хром+медь) оптимальная толщина прослойки хрома составляет 0,1 ... 1,5 мкм.

1. Казаков Н. Ф. Диффузионная сварка материалов : Справочник.— М. : Машиностроение, 1981.—271 с.
2. Бачин В. А. Диффузионная сварка стекла и керамики с металлами.— М.: Машиностроение, 1986.—186 с.
3. Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций.— М.: Металлургия, 1970.—527 с.
4. Физико-химические свойства окислов : Справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др.— М. : Металлургия, 1978.—4<sup>2</sup> с.
5. Хансен А., Андерко К. Структуры двойных сплавов.— М.: Металургиздат, 1962.—Т. 1 и 2.— 1488 с.

Поступила в редакцию 21.06.90