

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ СОЕДИНЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ С МЕТАЛЛОМ

Ю. Г. ЗАДОРОЖНЫЙ, канд. техн. наук (КБ «Контакт» г. Чернигов),
В. Я. ГРЕБЕНИЧЕНКО, инж. (Черниг. гос. технол. ун-т)

Проведена оценка взаимодействия материалов в сварном соединении пьезокерамики с медью через барьерную прослойку хрома. Определены блокирующее влияние хрома на диффузию висмута в медь, а также диффузия висмута, которая не превышает толщины барьерного слоя хрома.

Ключевые слова: диффузионная сварка пьезокерамики с медью, высокотемпературные датчики вибрации, давление, ускорение, барьерная прослойка хрома

В измерительной технике для решения специализированных задач контроля технологических процессов используются металлопьезокерамические датчики пульсации давления и пьезоакселерометры, работающие при температуре до 600 °С [1], в которых применяется пьезокерамика марки ТВ-2 [2], в основном состоящая из оксидов титана и висмута. При ее соединении с медью и в процессе эксплуатации компоненты пьезокерамики (ПК) вступают с конструкционным материалом в химическое взаимодействие, образуя в зоне контакта легкоплавкие соединения меди с висмутом, которые приводят к разрушению сварного узла. Поэтому здесь необходимо вводить промежуточные барьерные прослойки (БПр) металлов, предотвращающие это явление.

Целью работы являлось исследование переходной зоны сварного соединения висмутсодержащей керамики с медью через БПр хрома.

Оценка взаимодействия керамики с металлом при сварке в твердой фазе показывает, что для анализа переходную зону сварного соединения искусственно можно разделить на три составные (рис. 1): зону диффузионного проникновения компонентов керамики в металл, зону реакционной диффузии и зону диффузионного проникновения компонентов металла в керамику. Конструктивно зоны прилегают друг к другу, а их толщина зависит от особенностей взаимодействия материалов. Зона I — проникновение компонентов керамики в металл может быть проанализирована по двойным диаграммам. Зона III — по изменению состава (структуры) керамики. Зона II — продукт химического взаимодействия входящих в керамику оксидов и металла.

В качестве материала БПр, блокирующей влияние висмута в сварном соединении, был выбран хром, что обусловлено его специфическими характеристиками. Хром обладает нерастворимостью с висмутом, имеет ограниченную растворимость с

медью и химически стойкими оксидами [3-5]. Тонкие слои хрома достаточно технологично наносят на поверхность керамики или металла вакуумным термическим испарением. Кроме того, образование химически стойких оксидов хрома в переходной зоне; сварного соединения дополнительно усиливает эффект блокирования.

При изготовлении рабочих конструкций и шлифов диффузионную сварку ПК на основе титаната висмута ТВ-2 с медью проводили при температуре 860 °С, давлении сжатия 1 МПа, времени сварки 600 с, вакууме не хуже $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Медные детали перед сваркой травили в растворе серной кислоты 10 г/л и калиевого хромпика 50 г/л. Непосредственно перед сваркой детали протирали в спирте.

Шлифы сварных узлов изготавливали в соответствии с рекомендациями [5-7]. Сварные узлы шлифовали под углом около 90° к поверхности контакта сваренных материалов и полировали с применением алмазных паст (АСМ 7/10, АСМ 3/2, АСМ 1 0) в направлении ПК → Си для предотвращения наклепа и попадания частиц меди в поры ТВ-2. Полученные шлифы обезжировали в ацетоне и спирте.

Для получения микроструктуры переходной зоны в соединении ТВ-2 + Си в качестве травителя использовали 10 %-ный раствор H₂SO₄.

Оценку переходной зоны сварного соединения ТВ-2 + Си проводили металлографическим методом, методом фазового контраста, по изменению микротвердости в переходной зоне и сканограммам поверхности шлифа, полученным на растровом электронном микроскопе.

Характер распределения элементов в зоне соединения проводили методами оптической и растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа JSM-35CF.

В ходе исследований переходной зоны методом фазового контраста (рис. 2) выявлено несколько

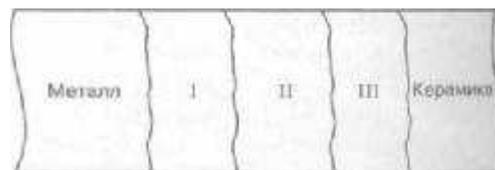


Рис. 1. Схема переходной зоны сварного соединения (обозначения I—III см. в тексте)

Задорожный Юрий Григорьевич — выпускник ЧФ КПИ 1976 г., директор КБ «Контакт».
Гребениченко Виталий Яковлевич — выпускник ЧФ КПИ 1987 г., ассистент кафедры сварочного производства.

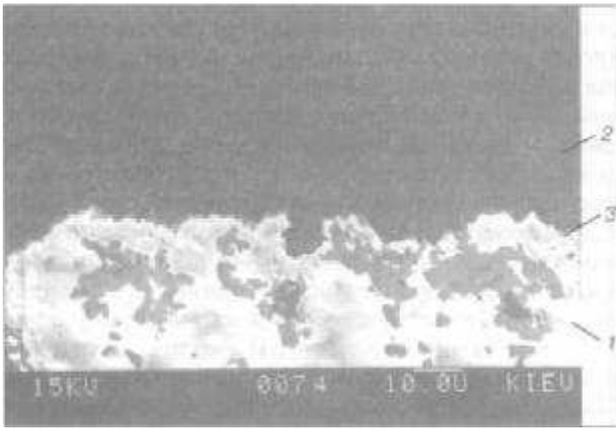


Рис. 2. Микроструктура соединения ТВ-2 + Cr + Si (косой шлиф под углом $\sim 9^\circ$, X540): 1 — пьезокерамика; 2 — медь; 3 — хром (травитель 10 %-ный раствор H_2SO_4)

фаз переходной зоны, отличающихся контрастностью. Наибольшие изменения в переходной зоне сварного соединения ПК + Cr характеризуются более светлым полем сканограммы поверхности ПК по сравнению со сканограммой исходной керамики. Это связано с увеличением среднего атомного номера ПК, что обусловлено повышением концентрации висмута в результате его удаления из зоны реакционной диффузии вследствие вытеснения висмута из его оксида хромом. Переходная зона сварного соединения распределена неравномерно к поверхности косого шлифа, что, вероятно, обусловлено неравномерно распределенной плотностью по объему ПК (пористостью). Более темное поле сканограммы по сравнению с ПК связано с уменьшением атомного номера фазы (меньше среднего ПК), что вызвано диффузией хрома в ПК. Общая протяженность зоны перехода ПК + Cr не превышает 6 мкм.

Оценить переходную зону Cr + Si по сканограммам шлифа не представляется возможным. Изменения контраста сканограммы шлифа в переходной зоне Cr + Si не отмечается. Это, вероятно, свя-

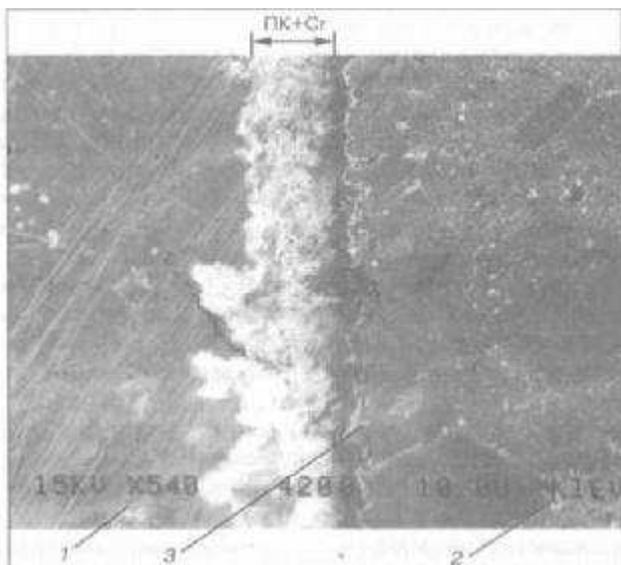


Рис. 3. Сканограмма шлифа во вторичных и отраженных электронах (косой шлиф под углом 9° , X1000): 1 — пьезокерамика; 2 — медь; 3 — переходная зона

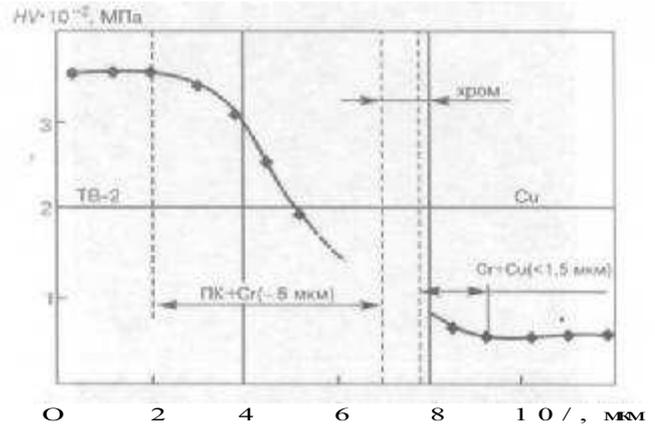


Рис. 4. Изменение микротвердости в переходной зоне соединения ТВ-2 + Cr + Si (косой шлиф под углом $\sim 9^\circ$)

зано с близкими атомными номерами элементов хрома и меди или незначительной концентрацией хрома в переходной зоне Cr + Si, что не позволяет применить метод фазового контраста.

На рис. 3, сделанном в отраженных и вторичных электронах, отчетливо видна БПр хрома и переходная зона соединения ТВ-2 + Cr (белое поле). Зона растворения ПК достигает до 5 мкм.

Оценку переходной зоны по изменению микротвердости соединения ТВ-2 + Cr + Si производили по методике, изложенной в работах [3, 7].

Исследования показали, что изменение микротвердости имеет место только вблизи поверхности контакта материалов (рис. 4). В зоне потемнения ПК размером до 0,1 мм изменения микротвердости ПК от среднего значения не обнаружено. Снижение микротвердости вблизи зоны перехода ПК + металл, вероятно, связано с изменением состава ПК из-за диффузионных процессов в соединении. Изменение микротвердости в ПК фиксируется на расстоянии менее 5 мкм от поверхности контакта ПК-Cr. Изменения микротвердости в меди имеют меньший размер и не превышают 1,5 мкм (рис. 4).

Микрорентгеноспектральный анализ характера распределения элементов производили на спектрометре энергетической дисперсии (СЭД) рентгеновских лучей «Линк-860» и «Ортек» по методике, приведенной в работе [8].

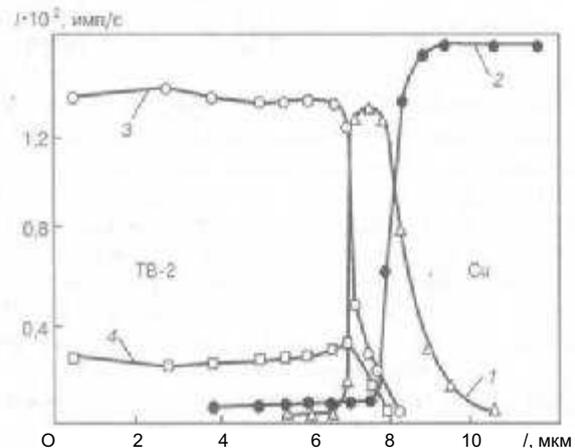


Рис. 5. Зависимость интенсивности излучения элементов в переходной зоне соединения ТВ-2 + Cr + Si (измерение по точкам): 1 — C_2K_α ; 2 — CuK_α ; 3 — BiK_α ; 4 — TiK_α (косой шлиф под углом $\sim 9^\circ$)

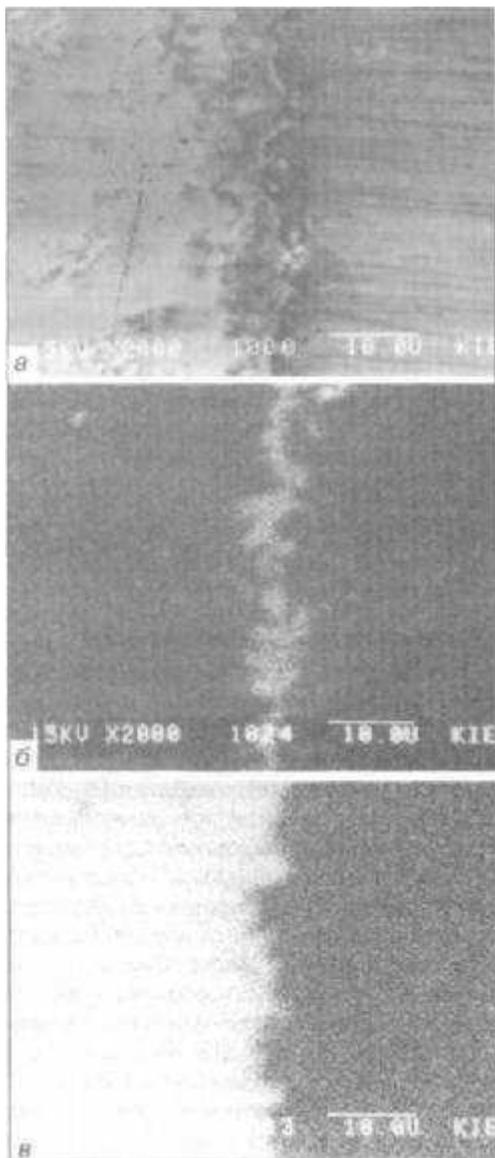


Рис. 6. Сканограммы косо́го шлифа соединения ТВ-2+Сг+Си в характеристическом излучении: *a* — во вторичных и отраженных электронах; *b* — то же в лучах CrK_{α} ; *c* — то же в лучах BiK_{α}

Микрорентгеноспектральный анализ элементов в переходной зоне соединения проводили на СЭД по точкам. Вблизи БПр шаг точек микроанализа составлял 2... 3 и 5 мкм на расстоянии более 10 мкм от БПр.

Полученные зависимости интенсивности излучения элементов (рис. 5) в зоне контакта материалов показывают, что при сварке на предельно допустимом для ПК ТВ-2 режиме хром диффундирует как в ПК, так и в медь. Проникновение хрома в ПК не превышает 1,5, а его же в медь — 2,0 мкм. Медь диффундирует через прослойку хрома в ПК на глубину до 5 мкм. Диффузия компонентов ПК ТВ-2 висмута титана значительно ограничивается БПр хрома. Проникновение висмута в соединении не превышает толщины БПр хрома, менее 0,5 мкм.

Для определения характера распределения элементов в переходной зоне сварного соединения ТВ-2 + Сг + Си производили запись изображения в характеристических лучах CrK_{α} и BiK_{α} . Анализ сканограмм косо́го шлифа показал, что БПр хрома

(рис. 6, *a*) блокирует взаимное проникновение висмута и меди. На сканограммах шлифов отчетливо видно, что распределение элементов висмута (рис. 6, *c*) не пересекает распределение элементов хрома (рис. 6, *b*). Последнее характеризуется значительной неравномерностью, что, вероятно, связано с неравномерным проникновением хрома в ПК.

Проведенные измерения характера распределения элементов показывают, что переходная зона сварного соединения асимметрична. Диффузионные зоны составляют менее 3 мкм в медь и менее 6 мкм в ПК от БПр хрома. БПр хрома значительно ограничивает взаимную диффузию компонентов ПК и меди. Проникновение висмута в соединение не превышает толщины БПр хрома. Это обеспечивает эффект блокирования и исключает образование легкоплавкой эвтектики висмута и меди.

Оценку изменения структуры пьезокерамики в переходной зоне сварного соединения проводили по результатам фрактологического анализа поверхности излома соединения. Сварной металлопьезокерамический узел разрушали по ПК. Анализ проводили на образцах с поверхностью разрушения, расположенной под углом 8... 15° к плоскости контакта свариваемых материалов. Это позволяет увеличить анализируемый размер зоны перехода ПК + Сг в 5... 10 раз. Для получения более контрастной сканограммы на поверхность ПК напыляли никель под углом 35... 40° к поверхности излома. Пленку никеля наносили для исключения образования статического разряда на поверхности анализируемой керамики и обеспечения необходимой контрастности снимка.

На рис. 7, *a* показана структура излома, включающая переходную зону соединения ТВ-2 + Сг. На поверхности излома отчетливо видна фаза, отличная по структуре излома от ПК ТВ-2. Для уточнения состава фазы проведен ее микрорентгеноспектральный анализ. Измерения проводили в точках излома, характерных для ПК, фазе с измененной структурой и переходном слое. Сравнение результатов измерения интенсивности излучения элементов у фазы с измененной структурой показали, что она дополнительно включает элементы хрома и меди (рис. 7, *b*). Оценка протяженности фаз с измененной структурой, проведенная по фрактограмме, показала, что изменения по поверхности излома ПК не превышают 15 мкм. Это, учитывая наклон поверхности излома к плоскости сварки, соответствует протяженности переходной зоны соединения ПК + Сг, равной 3... 4 мкм.

Проведена оценка блокирующих свойств БПр. В процессе диффузионной сварки или термообработки при эксплуатации висмут диффундирует через БПр хрома. В результате взаимодействия висмута и меди образуется легкоплавкая эвтектика с температурой плавления $T_{пл}$ — 271 °С ($T_{пл}$ висмута равна 270 °С). При охлаждении в результате различия между коэффициентами термического расширения ПК и меди в зоне контакта материалов появляются термические напряжения, имеющие максимальные значения в зоне контакта материалов [3]. При образовании между прослойкой хрома и медью эвтектики меди и висмута соединение будет

разрушаться, причиной чего является наличие жидкой фазы в контакте между свариваемыми материалами. Таким образом, максимальное время эксплуатации сварного соединения ТВ-2 + Cr + Si будет ограничено временем образования эвтектики меди и висмута.

В процессе диффузионного массообмена прослойка хрома «рассасывается» в свариваемых материалах. При этом ее эффективная толщина увеличивается. Толщина БПр возрастает за счет образования переходных слоев Cr + Cu и Cr + ПК, которые также обладают повышенным «сопротивлением» диффузии висмута. Со стороны ПК от БПр — это многокомпонентная шпинель на основе компонентов ПК и химически стойкого оксида хрома. Со стороны меди от БПр — это зона диффузионного легирования меди хромом. Оценивая распределение элементов БПр в сварном соединении, по ска-нограмме шлифа в характеристическом излучении (см. рис. 6, б) можно видеть, что она увеличилась в 1,5... 2,0 раза. Исходная до сварки толщина БПр хрома равна 0,4... 0,5 мкм. По сканограмме шлифа 0,8... 1,1 мкм.

Минимальное время блокирования БПр хрома образования легкоплавкой эвтектики висмута и меди включает: 1) время диффузии висмута через прослойку хрома; 2) время ожидания [9]. Оценить время диффузии висмута через хром в медь, можно используя зависимость из [9]

$$\tau_d = \frac{\delta_{эф}}{2D}, \quad (1)$$

где δ_d — толщина БПр хрома (эффективная); D — коэффициент диффузии висмута через хром.

Оценить время ожидания, связанное с образованием новой фазы, нельзя, так как неизвестна толщина новой фазы.

Коэффициент диффузии висмута через прослойку хрома определяли по методу Матано—Большмана. Для чего использовали полученную экспериментальную зависимость интенсивности излучения элементов в переходной зоне сварного соединения от длины шлифа (см. рис. 5). Расчет проводили по формуле из [9]:

$$D = -\frac{1}{r} \tau_{св} \frac{\partial x}{\partial c} \int_0^c xdc, \quad (2)$$

где $\tau_{св}$ — время сварки; dx/dc — угол наклона

касательной к концентрационной кривой; $\int_0^c dc$ —

площадь под кривой распределения элементов.

Коэффициент диффузии висмута через прослойку хрома при температуре $T = 877$ °С равен $2,6 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$

Расчет минимального времени блокирования БПр хрома образования легкоплавкой эвтектики меди и висмута проводили без учета времени ожидания при образовании новой фазы в соединении. Для толщины БПр, равной 1 мкм, допустимое время блокирования равно



Рис. 7. Фрактограмма поверхности излома сварного соединения ТВ-2 + Cr + Si (во вторичных и отраженных электронах): а — сварное соединение; б — переходная зона ПК + Cr, X2000; в — переходной зоны ПК + Si, X400

$$\tau_{ма} = \frac{\delta}{2D} = \frac{(1 \cdot 10^{-6})^2}{2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-16}} = 1,9 \cdot 10^3 (\text{с}), \quad (3)$$

в течение которого БПр хрома будет сохранять эффект блокирования и препятствовать образованию жидкой фазы (эвтектики меди и висмута) в сварном соединении.

Выводы

1. Оценка взаимодействия материалов в сварном соединении ПК + Cr + Si при диффузионной сварке на режиме, близком к предельно допустимому для ТВ-2, показала, что хром, обладающий взаимной нерастворимостью с висмутом, ограниченной растворимостью с медью и высокой стойкостью к окислению, обеспечивает блокирующее влияние висмута в соединении ПК + Si.

2. Измерения протяженности переходных зон, характера распределения в них элементов, изменения структуры ПК у соединений ТВ-2 + Cr + Si, через БПр хрома толщиной 0,45 мкм, показали, что

протяженность диффузионных зон ПК + Cr и Cr + Si соответственно лежит в пределах менее 2 и 6 мкм. В переходной зоне ПК + Cr формируется фаза с большим, чем у ПК, размером зерна протяженностью до 4 мкм; проникновение висмута в хром не превышает толщину БПр, что исключает образование легкоплавкой эвтектики меди и висмута и обеспечивает блокирование.

1. Джагунов Р. Г., Ерофеев А. А. Пьезокерамические элементы в приборостроении и автоматике. — Л.: Машиностроение, 1986. — 256 с.
2. А. с. 497267 СССР, МКИ С 04 В 35/00. Керамические материалы / Ю. А. Вусевкер, Л. Т. Еремин, Ю. В. Гурвич и др. — Оpubл. 1975, Бюл. № 48.
3. Казаков Н. Ф. Диффузионная сварка материалов. — М.: Машиностроение, 1981. — 271 с.
4. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 486 с.
5. Смитглз К. Дж. Металлы / Пер. с англ. под ред. С. Г. Глазунова. — М.: Metallургия, 1980. — 447 с.
6. Бирке Л. С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. — М.: Metallургия, 1966. — 216 с.
7. Коваленко В. С. Металлографические реактивы: Справочник. — М.: Metallургия, 1971. — 107 с.
8. Кальнер В. Д., Зильберман А. Г. Практика микронзондовых методов исследования металлов и сплавов. — М.: Metallургия, 1981. — 216 с.
9. Ларионов Л. Н., Исачев В. И. Диффузия в металлах и сплавах. — Киев: Наук, думка, 1987. — 510 с.