

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ СОЕДИНЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ С МЕТАЛЛОМ

Ю. Г. ЗАДОРЖНЫЙ, 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 → Cu 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 + Сг в качестве травителя использовали 10 %-ный раствор H_2SO_4 .

Оценку переходной зоны сварного соединения ТВ-2 + Сг 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

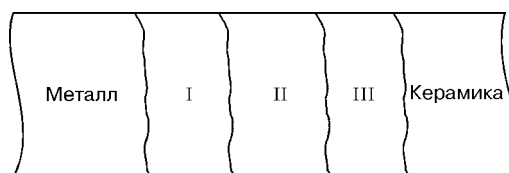


Рис. 1. Схема переходной зоны сварного соединения (обозначения I–III см. в тексте)

Задорожный Юрий Григорьевич — выпускник ЧФ КПИ 1976 г., директор КБ «Контакт».

Гребениченко Виталий Яковлевич — выпускник ЧФ КПИ 1987 г., ассистент кафедры сварочного производства.

© Ю. Г. Задорожный, В. Я. Гребениченко, 2001

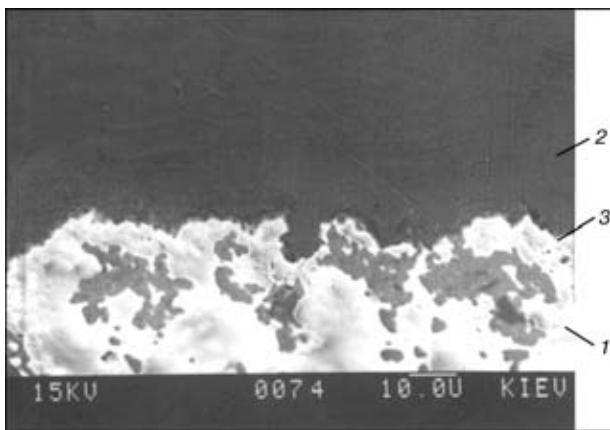


Рис. 2. Микроструктура соединения ТВ-2 + Cr + Cu (косой шлиф под углом $\sim 9^\circ$, $\times 540$): 1 — пьезокерамика; 2 — медь; 3 — хром (травитель 10 %-ный раствор H_2SO_4)

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

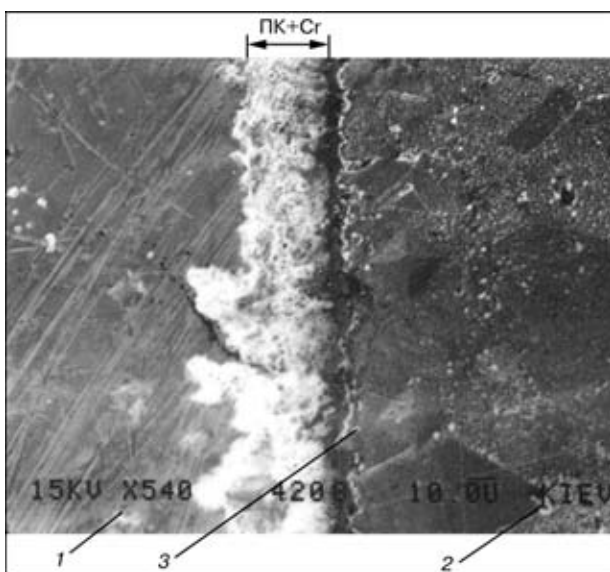


Рис. 3. Сканограмма шлифа во вторичных и отраженных электронах (косой шлиф под углом 9° , $\times 1000$): 1 — пьезокерамика; 2 — медь; 3 — переходная зона

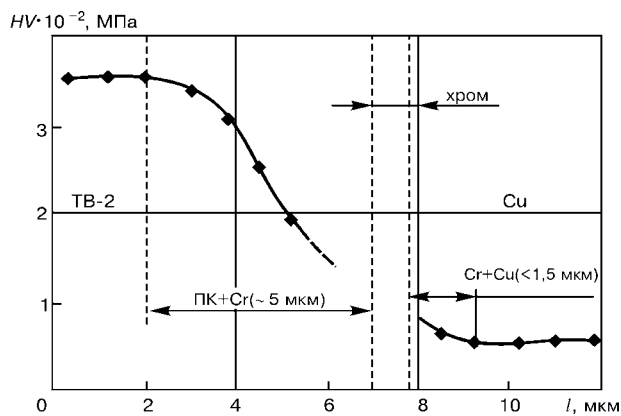


Рис. 4. Изменение микротвердости в переходной зоне соединения ТВ-2 + Cr + Cu (косой шлиф под углом $\sim 9^\circ$)

зано с близкими атомными номерами элементов хрома и меди или незначительной концентрацией хрома в переходной зоне Cr + Cu, 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 растравления ПК достигает до 5 мкм.

Оценку переходной зоны по изменению микротвердости соединения ТВ-2 + Cr + Cu 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].

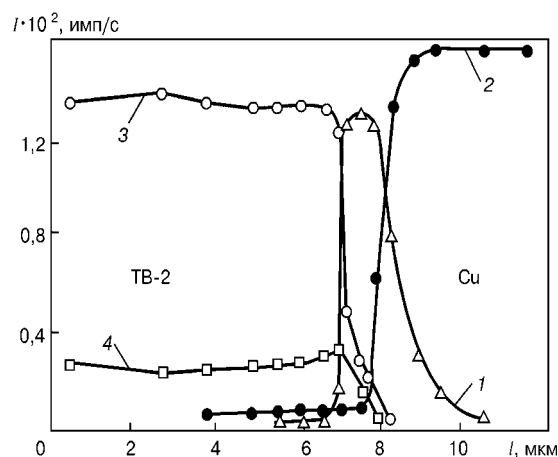


Рис. 5. Зависимость интенсивности излучения элементов в переходной зоне соединения ТВ-2 + Cr + Cu (измерение по точкам): 1 — CrK_α ; 2 — CuK_α ; 3 — BiK_α ; 4 — TiK_α (косой шлиф под углом $\sim 9^\circ$)

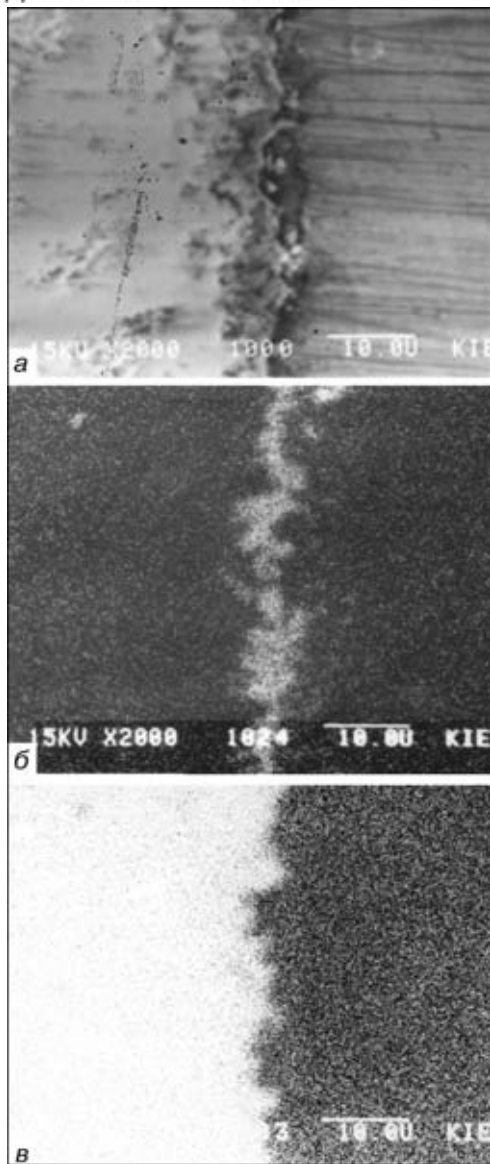


Рис. 6. Сканогаммы косо́го шлифа соединения ТВ-2+Cr+Cu в характеристическом излучении: *a* — во вторичных и отраженных электронах; *б* — то же в лучах CrK α ; *в* — то же в лучах BiK α .

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 + Cr + Cu производили запись изображения в характеристических лучах CrK α и BiK α . Анализ сканогамм косо́го шлифа показал, что БПр хрома

(рис. 6, *a*) блокирует взаимное проникновение висмута и меди. На сканогаммах шлифов отчетливо видно, что распределение элементов висмута (рис. 6, *в*) не пересекает распределение элементов хрома (рис. 6, *б*). 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 + Cr в 5... 10 раз. Для получения более контрастной сканогаммы 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 + Cr. 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, *б*). 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 + Cr, 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 $T_{пл} = 271$ °C ($T_{пл}$ висмута равна 270 °C). 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 + Cu 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 сканограмме 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]

$$\tau_{\text{д}} = \frac{\delta_{\text{эф}}}{2D}, \quad (1)$$

где $\delta_{\text{д}}$ — 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–Больцмана. 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]:

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

где $\tau_{\text{св}}$ — время сварки; dx/dc — угол наклона касательной к концентрационной кривой; $\int_0^c xdc$ — площадь под кривой распределения элементов.

Коэффициент диффузии висмута через прослойку хрома при температуре $T = 877^\circ\text{C}$ 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

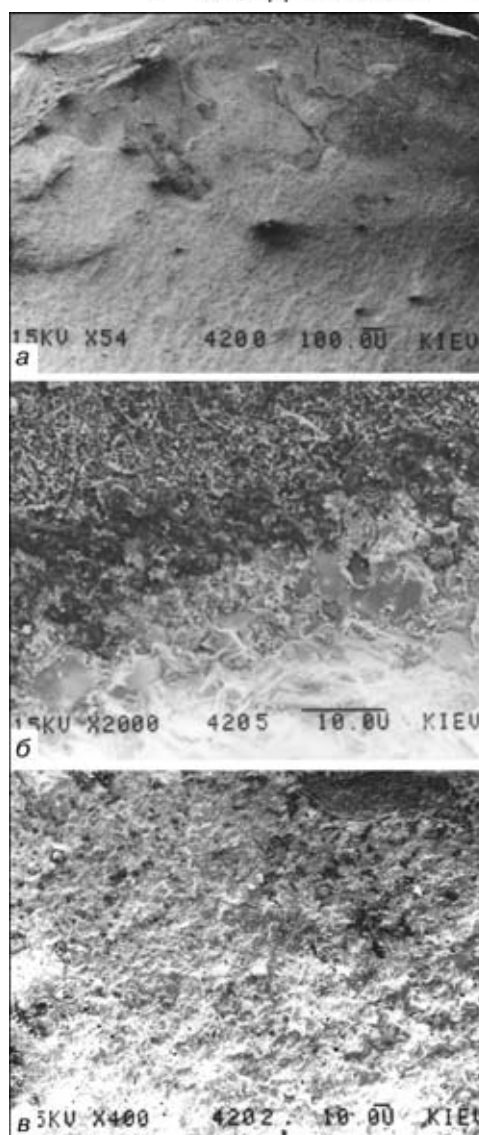


Рис. 7. Фрактограмма поверхности излома сварного соединения ТВ-2 + Cr + Cu (во вторичных и отраженных электронах): а — сварное соединение; б — переходная зона ПК + Cr, $\times 2000$; в — переходной зоны ПК + Cu, $\times 400$

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

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 + Cu 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 + Cu.

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

протяженность диффузионных зон ПК + Сг и Сг + Si соответственно лежит в пределах менее 2 и 6 мкм. В переходной зоне ПК + Сг 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.

Interaction of materials in a bond between piezoceramics and copper, made through a chromium barrier interlayer, has been evaluated. The blocking effect of chromium on diffusion of bismuth into copper, as well as the value of diffusion of bismuth, which is not in excess of thickness of the chromium barrier layer, have been estimated.

3. Казаков Н. Ф. Диффузионная сварка материалов. — М.: Машиностроение, 1981. — 271 с.
4. Бродай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 486 с.
5. Смитлз К. Дж. Металлы / Пер. с англ. под ред. С. Г. Глазунова. — М.: Металлургия, 1980. — 447 с.
6. Биркс Л. С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. — М.: Металлургия, 1966. — 216 с.
7. Коваленко В. С. Металлографические реактивы: Справочник. — М.: Металлургия, 1971. — 107 с.
8. Кальнер В. Д., Зильберман А. Г. Практика микрозондовых методов исследования металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 216 с.
9. Лариков Л. Н., Исачев В. И. Диффузия в металлах и сплавах. — Киев: Наук. думка, 1987. — 510 с.

Поступила в редакцию 06.04.2001

НАЦІОНАЛЬНИЙ КОМПЛЕКС "ЕКСПОЦЕНТР УКРАЇНИ"

22 - 26 ЖОВТНЯ

"КИЇВМАШ" 2001

ТРЕТЯ
НАЦІОНАЛЬНА
СПЕЦІАЛІЗОВАНА
ВИСТАВКА

Організатори: Міністерство промислової політики України,
Національний комплекс "Експоцентр України"

МСП, 03680, м. Київ, пр-т Академіка Глушкова, 1
Національний комплекс "Експоцентр України"
Тел.: (044) 251-91-13, 251-91-14
Факси (044) 251-91-11 (12)
E-mail: sarapulova@nvc.ukrsat.com
www.expo-center.com.ua

Машинобудування -
для всіх галузей
промисловості

Сварщик
УКРАЇНА
Береви - Метс
ГІСІС
ГІСІС
ГІСІС