

АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ КЕРАМИКА - МЕТАЛЛ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

А.Г.Князева¹⁾, И.Л.Поболь²⁾, А.И.Гордиенко²⁾

¹⁾Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/1, 634021 Томск, РОССИЯ, e-mail: anna@ispms.tsc.ru

²⁾Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича 10, 220141 Минск, БЕЛАРУСЬ, e-mail: beloto@user.unibel.by

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований метода получения неразъемного соединения таких разнородных материалов, как керамики и, прежде всего, сверхтвердые материалы на основе кубического нитрида бора (КНБ), с одной стороны, и металлы или твердые сплавы, с другой стороны. Рассмотрены результаты исследований адгезионного взаимодействия КНБ с активными припоями, диффузионных процессов на границах КНБ / припой / основа, механических испытаний прочности соединений, распределения остаточных напряжений в системе. Построены аналитические решения задачи диффузии элементов из припоя в КНБ. Рассмотрены взаимосвязь напряжений и деформаций в присоединенном элементе КНБ с интенсивностью диффузии в КНБ активного элемента.

Введение

Для высококачественной обработки поверхности труднообрабатываемых материалов (например, напыленных и наплавленных слоев, чугунов, закаленных сталей и др.) все активнее применяются сверхтвердые материалы на основе КНБ. Предпосылка этого – очень высокие физические и механические свойства современных КНБ, достигающие и даже превышающие некоторые свойства природного алмаза. К наиболее перспективным и гибким способам соединения керамик с основой относится пайка под воздействием концентрированных потоков энергии. Использование локального электронно-лучевого нагрева в вакууме дает возможность использования адгезионно-активных припоев, обеспечивает снижение интенсивности теплового воздействия на соединяемые материалы и уменьшает их тепловую деформацию.

Вместе с тем, формирование таких соединений сопровождается сложным комплексом разнородных процессов. В процессе диффузии атомов из расплавленного припоя в керамику, а также встречной диффузии из КНБ в припой образуется переходный слой, свойства которого в значительной мере определяют характер и надежность соединения.

Исследованию характера формирования картины остаточных напряжений в соединениях керамика – основа, полученных методами диффузионной сварки и пайки, посвящено ограниченное количество публикаций (что касается применения для этих целей концентрированных потоков энергии, то они практически отсутствуют).

Анализ данных показывает, что большие остаточные напряжения, формирование новых фаз в реакционном слое на границе керамика – основа могут приводить к образованию в соединяемых материалах трещин, которые ослабляют узел и дают большой разброс значений прочности, особенно для соединений материалов со значительно различающимися коэффициентами термического расширения.

Поэтому припойный сплав, используемый при пайке керамических материалов к основе, наряду с высокой адгезией к керамике должен также релаксировать термические напряжения, возникающие в спаях в процессе их охлаждения. Разработкой состава припоя не всегда удается решить данную проблему. Необходимо также создавать конструкторско-технологические приемы, компенсирующие недостатки припоев, разрабатывать оптимальные температурно-временные режимы.

Критерием выбора наилучших материалов, методов и режимов целесообразно выбрать уровень остаточных напряжений, формируемых в соединении.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1.1. Оборудование, материалы и методики экспериментов

Для проведения пайки используется электронно - лучевое оборудование, созданное в ФТИ НАН Беларуси на основе сварочной аппаратуры ЭЛА 15 производства СЭЛМИ, Сумы. Процессы проводятся в вакууме 10^{-3} Па.

Паяные соединения изготавливаются электронно-лучевой пайкой с использованием элементов КНБ, полученных прямым синтезом в ИФТТП НАН Беларуси («Белбор», «Светланит» и др.) В качестве подложек использованы стали и твердые сплавы на основе WC-Co. Для экспериментов по исследованию смачивания и пайке применяются промышленно производимые активные припои CB1, CB2 и CB4.

Для исследований используются методы оптической и электронной микроскопии (Neophot-21 и РЭМ-100У), рентгенографии, МРСА (Cameca MS-46) и EDS-X-анализ. Определяли прочность паяных соединений на растяжение и на сдвиг (машины ZD 10/90 и Zwick).

1.2. Исследования контактных явлений

Вопрос о снижении остаточных напряжений в соединении КНБ / припой / основа и предотвращении образования трещин в КНБ в процессе пайки обсуждался в специальных

исследованиях. Микротрещины в хрупком материале могут появиться уже в процессе пайки вследствие напряжений, сопровождающих образование соединения материалов с различными свойствами (например, трещины возникают вследствие значительной разницы в коэффициентах термического расширения КНБ, твердых сплавов или сталей). Остаточные напряжения могут быть причиной возникновения трещин при хранении и эксплуатации.

Остаточные напряжения зависят как от смачиваемости твердых материалов припоем, так и от характера образующегося соединения. Качественного смачивания КНБ, твердых сплавов и сталей можно добиться при наличии в припоях до 5 вес. % Ti. Контактные углы смачивания этих материалов используемыми припоями составляют 13 – 35 град. Входящий в состав припоев титан обладает высокой активностью и способностью при пайке вступать во взаимодействие с КНБ. Кроме того, он может образовывать интерметаллические соединения с металлами, входящими в состав припоя и подложки. Оба эти процесса приводят к образованию в спае различных фаз, которые, обладая разнообразными свойствами, могут либо способствовать формированию прочной связи с КНБ, либо ослаблять спай. Свойства этих фаз определяются температурой пайки, временем выдержки при температуре пайки, количественным содержанием титана.

Изучены контактные явления на границах КНБ / припой / основа при использовании различных модификаций КНБ [1-3]. При пайке в КНБ на глубину до нескольких микрометров диффундируют Ti, Cu и, предположительно, Ag. При этом диффузия меди в «Белбор» значительно более интенсивная, чем в плотный КНБ «Светланит». В системе припой / основа происходит взаимопроникновение Ag и Ti из припоя в твердый сплав и очень интенсивное – W и особенно Co из твердого сплава с припой. Таким образом, для систем КНБ / припой характерно активное физико-химическое взаимодействие, происходит взаимная диффузия компонентов твердой и жидкой фаз и образование химических соединений и твердых растворов. Это, с одной стороны, способствует высокой адгезии припоя к КНБ. С другой - по нашему мнению, это является еще одной причиной возникновения напряжений и трещин в КНБ. Качественный характер распределения напряжений в зоне соединения таких разнородных материалов, как керамики и металлы (твердые сплавы) также непосредственно связан с распределением элементов, диффундирующих из припоя в КНБ и подложку, и образованием соединений этих элементов с B, N, Fe или выделением различных фаз.

1.3. Исследование прочности соединения и распределения остаточных напряжений

Исследована прочность соединения образцов сталь / припой / КНБ / припой / сталь на растяжение и КНБ / припой / твердый сплав на сдвиг. Все сверхтвердые материалы могут

выдерживать большие сжимающие напряжения, но становятся хрупкими под действием растягивающих напряжений. Испытания прочности соединений показали, что разрушение паяных образцов происходит по элементу КНБ, на расстоянии около 0,4 мм от границы раздела КНБ - припой. Среднее значение прочности на растяжение составляет 68 МПа, максимальное достигает 124 МПа. Величина прочности соединения на сдвиг достигает 302 МПа [3].

Распределение остаточных напряжений (исследование с использованием рентгеновского $\sin^2\psi$ -метода) в соединении весьма сложное и не является однородным даже на поверхности, параллельной разделу КНБ / припой. В направлении, перпендикулярном торцевой поверхности, обнаружены напряжения растяжения величиной 350 - 600 МПа. В направлении, параллельном плоскости торца, зафиксированы напряжения сжатия величиной 400 - 700 МПа. Послойное сошлифовывание КНБ выявило максимальные остаточные напряжения вблизи границы раздела КНБ – припой [3]. Мы предполагаем, что поверхность с максимальным напряжениям совпадает с поверхностью разрушения при испытаниях прочности соединения образцов.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАДАЧИ

2.1. Постановка проблемы

Задача о взаимосвязи процессов диффузии и деформирования обсуждалась в работах различных авторов. Как правило, при построении теоретических моделей исходят из аналогии между различными типами процессов переноса. Считается, что диффузия или изменение концентраций компонентов в данной точке пространства в данный момент времени приводит к появлению диффузионных или концентрационных напряжений и деформаций, аналогичных термическим. Следовательно, в общем случае неизоотермической диффузии можно записать

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}(\lambda\varepsilon_{kk} - Kw), \quad (1)$$

где $\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}$ - компоненты тензоров напряжений и деформаций,

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right),$$

u_i - компоненты вектора перемещений, λ, μ

- коэффициенты Ламе, $K = \lambda + 2\mu/3$ - изотермический модуль всестороннего сжатия, δ_{ij} - символ Кронекера,

$$w = 3 \left[\alpha_T (T - T_0) + \sum_{(k)} \alpha_k (C_k - C_{k0}) \right], \quad (2)$$

α_T - линейный коэффициент теплового расширения, T - температура, C_k - концентрации компонентов, индекс "0" относится к начальному или недеформированному состоянию.

α_k

коэффициенты концентрационного расширения. Очевидно, что в твердом теле не существует прямой аналогии между процессами теплопроводности и диффузии. Математическое описание диффузии зависит от ее механизма в реальных веществах, а диффузионные напряжения должны иметь не только нормальные, но и сдвиговые составляющие. В целом, диффузионные напряжения нельзя считать упругими, даже если они связаны с деформациями линейными соотношениями типа (1). Основная причина кроется в необратимости самой диффузии. При оценке напряжений в нашей работе мы также исходим из простейшего приближения (1). Задача о механическом равновесии системы и простая диффузионная задача рассмотрены в [4].

2.2. Диффузия элементов в составном образце (керамика – припой – основа) с учетом перекрестных потоков

Одной из причин немоного распределения концентраций диффундирующих элементов, наблюдаемого экспериментально [1-3], может быть, с одной стороны, образование (выделение) новых фаз в материалах присоединяемого элемента и подложки. С другой стороны, это может быть обеспечено наличием перекрестных эффектов - отличными от нуля потоками одних элементов под действием градиентов концентраций других. Этот эффект отмечен, например, в [5,6]. Продемонстрируем такую возможность для описанных выше условий эксперимента в трехслойной системе.

Полагаем, что свойства соединения определяются двумя элементами, диффундирующими из припоя в материалы присоединяемого элемента и подложки по механизму внедрения, а неравномерностью распределения концентраций в припое можно пренебречь. Формально все остальные компоненты можем отнести к третьему компоненту и говорить о диффузии в трехкомпонентной системе. Проанализируем задачу в следующей постановке. Для каждой из областей справедливы уравнения диффузии

$$\frac{\partial C_A^{(k)}}{\partial t} = -\frac{\partial J_A^{(k)}}{\partial z}, \quad \frac{\partial C_B^{(k)}}{\partial t} = -\frac{\partial J_B^{(k)}}{\partial z}, \quad (3)$$

$k = 1, 2$, где

$$J_A^{(k)} = -D_{AA}^{(k)} \nabla C_A^{(k)} - D_{AB}^{(k)} \nabla C_B^{(k)}, \quad (4)$$

$$J_B^{(k)} = -D_{BA}^{(k)} \nabla C_A^{(k)} - D_{BB}^{(k)} \nabla C_B^{(k)},$$

причем для общности задачи

$$D_{BA}^{(k)} \neq D_{AB}^{(k)}, \text{ а}$$

$$\Delta = \bar{D}_{BB}^{(k)} D_{AA}^{(k)} - \bar{D}_{AB}^{(k)} \cdot \bar{D}_{BA}^{(k)} > 0.$$

Полагаем, что в случае малой толщины припоя распределением концентраций в нем можно пренебречь, тогда справедливы условия

$$z = 0: \quad \partial \frac{dC_A}{dt} = -J_A^{(2)} + J_A^{(1)},$$

$$C_A = C_A^{(1)} = C_A^{(2)}; \quad (5)$$

$$\partial \frac{dC_B}{dt} = -J_B^{(2)} + J_B^{(1)},$$

$$C_B = C_B^{(1)} = C_B^{(2)}.$$

Условия на внешних границах аналогичны предыдущему. В начальный момент времени $t = 0$ имеем

$$C_A = C_{A0}, \quad C_B = C_{B0},$$

$$C_A^{(1)} = C_B^{(1)} = C_A^{(2)} = C_B^{(2)} = 0. \quad (6)$$

Эта задача имеет точное аналитическое решение, которое в силу громоздкости математических преобразований не приведено. Анализ показывает, что при учете перекрестных потоков элементов, распределение концентраций становится немонотонным (в зависимостях $C_B^{(i)}(\xi, \tau), C_A^{(i)}(\xi, \tau)$ появляются экстремумы, положение которых не совпадает с исходной границей раздела), что характерно для задач такого типа [6].

Численное решение задачи (3)-(6) проведено по явной разностной схеме, которая устойчива при достаточно мелких шагах по времени. Варьирование шагов разностной сетки при выполнении условия устойчивости практически не влияло на результат. Пример немонотонного распределения концентраций представлен на рис. 1, а, диффузионных напряжений – на рис. 1, б – 1, г для различных значений коэффициентов концентрационного расширения второго элемента, что в первом приближении эквивалентно замене состава припоя. Видно, что величина и характер остаточных напряжений могут быть различными. Немонотонное распределение концентраций влечет за собой немонотонный характер распределения компонент тензоров напряжений и деформаций.

Даже при отсутствии взаимодействия между несколькими диффундирующими элементами распределения компонент тензоров напряжений и деформаций в керамике и подложке могут быть немонотонными вследствие различия коэффициентов концентрационного расширения элементов, т.е. когда диффундирующие элементы по-разному влияют на характер изменения кристаллической решетки керамики.

Немонотонным будет и распределение по координате механических свойств керамического элемента, вследствие различного влияния разных элементов. Это относится к модулю упругости, твердости и др. Надежных методов расчета изменения механических свойств с изменением состава не существует. Отсутствуют и экспериментальные данные о

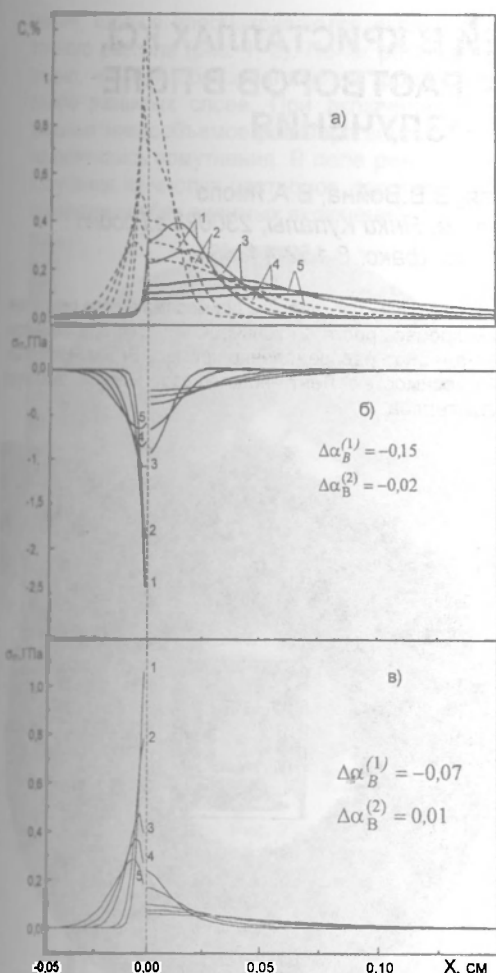


Рис.1. Расчет процесса диффузии элементов А (пунктир) и В (сплошная линия) (а) и напряженно-деформированного состояния (б, в) в системе "керамика / припой / подложка". Моменты 50 с (1), 100 (2), 300 (3), 500 (4) и 850 с (5); $C_0(A)=5\%$, $C_0(B)=7\%$. Коэффициенты диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$): $D_{AA}^{(1)} = 1,4 \cdot 10^{-8}$; $D_{AB}^{(1)} = 0,4 \cdot 10^{-8}$; $D_{BA}^{(1)} = 2 \cdot 10^{-7}$; $D_{BB}^{(1)} = 10^{-7}$; $D_{AA}^{(2)} = 4,1 \cdot 10^{-6}$; $D_{AB}^{(2)} = 1,1 \cdot 10^{-6}$; $D_{BA}^{(2)} = 10^{-8}$; $D_{BB}^{(2)} = 10^{-6}$.

распределении механических свойств в диффузионной зоне.

Под действием диффузионных напряжений в диффузионной зоне возможна генерация и размножение дислокаций, повреждений и др. При выборе состава припоя нужно оценивать характер и величину возможных остаточных напряжений. Чем больше ширина диффузионной зоны, тем ниже радиальные напряжения, но тем больше величина напряжений, перпендикулярных поверхности раздела.

Заключение

Рассмотрены особенности формирования путем электронно-лучевой пайки с использованием адгезионно-активных припоев соединений керамики (КНБ) с подложкой. Имеет место адгезионное взаимодействие КНБ с припоем, протекание встречной диффузии элементов в системе КНБ / припой / подложка. Вместе с тем, различие коэффициентов теплового расширения керамики и основы, образование химических соединений и выделение фаз, обладающих существенно отличающимися тепловыми и механическими свойствами, генерация в диффузионной зоне дефектов структуры формирует в системе эпюру остаточных напряжений, могущих снизить механическую прочность соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант Ф99Р-113) РФФИ (грант № 00-01-81128 Бел 2000-а).

Список литературы

1. Pobol I.L., Nesteruk I.G. // J. of Chemical Vapor Deposition.- 1996.- Vol. 3, N 4. - P. 302 - 310.
2. Pobol I.L., Shipko A.A., Nesteruk I.G. // Diamond and Related Materials.- 1997.- Vol. 6, N 5. - P. - 1067-1070.
3. Поболь И.Л., Нестерук И.Г., Вольфарт Х., Крулль П., Фельба Я., Фридель К.-П. // Сварка и родственные технологии.- Мн., 1999.- Вып. 2. - С. 43-46.
4. Князева А.Г., Поболь И.Л. // Сверхтвердые инструментальные материалы на рубеже тысячелетий.- Киев. 2001 (в печати).
5. Князева А.Г., Савицкий А.П. // Изв. ВУЗов. Сер. Физика.- 1997. - Т.40, № 6. - С. 48-55.
6. Князева А.Г. // Физическая мезомеханика.- 2000. - Т.3, №1. - С. 39-51.

ANALYSIS OF THE STRESSES FORMATION IN CERAMIC-METAL JOINTS PREPARED WITH ELECTRON BEAM

A.G.Knyazeva¹⁾, I.L.Pobol²⁾, A.I.Gordienko²⁾

¹⁾Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, 2/1 Akademicheskii Av., Tomsk 634021, RUSSIA, e-mail: anna@ispms.tsc.ru

²⁾Physical-Technical Institute of NAS, 10 Kuprevich Str., 220141 Minsk, BELARUS, e-mail: beloto@user.unibel.by

Experimental and theoretical investigations are carried out of the method for obtaining brazed joint of ceramic (preferably cubic boron nitride) and substrate using active filler metals and electron beam heating.