

## SECTION 6: PHYSICS

Бутенко Т.І.

к.т.н., доцент,

*Черкаський державний технологічний університет, кафедра фізики  
м. Черкаси, Україна*

Колінсько С.О.

к.ф.-м.н., доцент

*Черкаський державний технологічний університет, кафедра фізики  
м. Черкаси, Україна*

### **ВИВЧЕННЯ ГРАНИЧНИХ ШАРІВ В КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ П'ЄЗОКЕРАМІКИ**

У сучасних науково-технічних технологіях використовують високоефективне обладнання, передові технологічні процеси та нові матеріали для зменшення витрат енергетичних, трудових та сировинних ресурсів [1-3]. Використання нових композиційних матеріалів (КМ), в свою чергу, потребує вдосконалення системи забезпечення контролю та сертифікації, розробки нових високоефективних методик контролю та визначення складу речовин, створення системи стандартних зразків [4-5]. При виготовленні конкретних видів продукції з необхідними властивостями важливою є атестація вихідних матеріалів. Серед основних методів визначення елементного складу речовин є емісійний спектральний аналіз, рентгено-флуоресцентний аналіз, хімічні методи, метод відновлюваного плавлення у вакуумі чи в потоці газу-носія проби, що аналізується, та інші [6-8]. Класичні методики дослідження характеристик композиційних матеріалів мають ряд недоліків: не відповідають підвищеним вимогам до властивостей нових композиційних матеріалів; не забезпечують контроль однорідності розподілу одночасно всіх присутніх елементів з необхідною точністю та правильністю; базуються на складній пробопідготовці. На сьогодні практично відсутні методологічні матеріали та еталонні засоби контролю складу нових композиційних матеріалів.

Одним з перспективних методів визначення елементного складу композиційних матеріалів є лазерний мас-спектрометричний аналіз (ЛМСА), який має такі суттєві переваги: висока локальність відбору проби; можливість проведення безеталонного аналізу (після попереднього юстування приладу); можливість здійснення аналізу без будь-якої спеціальної хімічної чи механічної підготовки зразків; застосування до різноманітних матеріалів. Даний метод передбачає попередній вибір умов лазерної дії для забезпечення процесу іонотворення з урахуванням змін хімічного складу поверхні композиційних матеріалів. ЛМСА може бути використаний для визначення по окремих ділянках поверхні гомогенності складу неоднорідних за хімічним складом композиційних матеріалів (КМ), до яких відноситься п'єзокераміка (ПК).

Метою роботи є розробка методологічних основ контролю складу та сумісності композицій, дослідження розподілу основних компонентів КМ на основі ПК ЦТС-19 методами ЛМСА (динамічним картографуванням) та мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА) для одержання якісних виробів ПК - метал складного складу та конфігурації. Для досягнення поставленої мети розв'язуються такі задачі:

1) розробка методики ЛМСА для дослідження композиційних матеріалів (КМ) на основі п'єзокераміки, одержаної дифузійним зварюванням в Чернігівському політехнічному інституті [9];

2) апробація нової методики при лазерному мас-спектрометричному картографуванні граничних шарів в КМ на основі ПК.

В основі досліджуваного КМ є п'єзокераміка на основі цирконату-титанату свинцю (ЦТС). Технологічні умови дифузійного зварювання п'єзокераміки дозволяють створити багатошарові конструкції п'єзокераміки та металів [10]. При цьому, якість перехідного шару ПК-метал визначається, зокрема, глибиною дифузії хімічних елементів, фазовим складом, відсутністю тріщин (внаслідок відмінності коефіцієнтів лінійного термічного розширення кераміки та металів). Покращити якість з'єднання ПК-метал можна підбираючи оптимальні технологічні параметри дифузійного зварювання, що, в свою чергу, вимагає проведення комплексних досліджень перехідних шарів з метою визначення параметрів якості з'єднання. Тому перехідні шари в матеріалах ЦТС-Си досліджувалися за комплексною методикою з використанням методів ЛМСА (ЕМАЛ-2), растрої електронної мікроскопії (РЕМ) та МРСА (РЕМ-100У). Методика ЛМСА визначається можливістю дослідження зон зварювання по поверхні і по глибині матеріалів, які з'єднуються, із виявленням хімічних мікронеоднорідностей. Характер руйнування "швів" дифузійного зварювання зразків після дії лазерного випромінювання (кратерів) великою мірою визначається умовами експерименту (температура, швидкість переміщення зразка і фотоплівки, напруги накопичувачі, тривалості лазерного імпульсу і т. ін.) [11, 12].

Перехідна зона композиційного матеріалу п'єзокераміка-метал характеризується властивостями, які визначаються взаємодією мікрочастинок та наявністю різних мікро- і макродефектів. Дослідження мікроструктури ЦТС-19-Си по шліфу після дифузійного зварювання виявило часткову взаємодію міді та кераміки на границі Си-ПК. В зразках п'єзокераміки ЦТС-19 спостерігається рекристалізація. Середній розмір пор та зерен зменшується поблизу границі, структура наближається до дрібнозернистої, з'являються "зародки" нових зерен, які дотикаються один до одного і утворюють сітку нових границь (рис. 1).

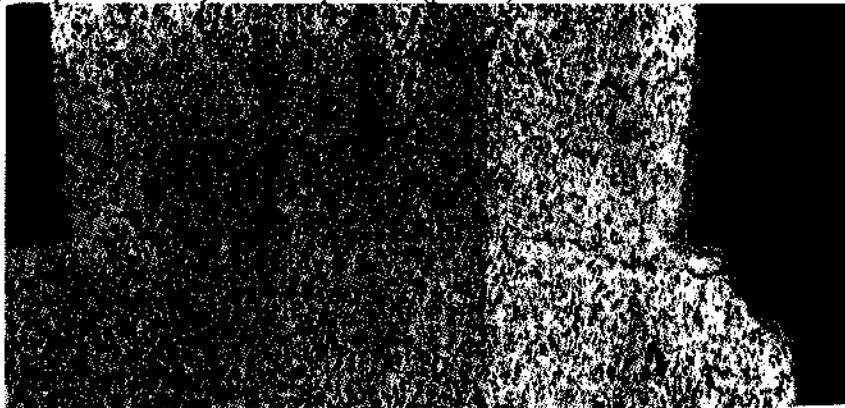


Рис. 1. Мікроструктура ПК-Си-Си-ПК (панорамна зйомка зварювання композиції п'єзокераміка – мідь – мідь – п'єзокераміка)

В результаті скорочення поверхні пор протяжність границь зростає, що збільшує міцність зв'язку в контактній зоні.

Дослідження поверхневих шарів в режимі вторинних електронів проводили за однакових умов (пробопідготовка без попереднього напилення металевої плівки). Зона дифузійної взаємодії титанату-цирконату свинцю та міді представляє собою гетерофазну область (рис. 2).

Для максимального зменшення похибки вимірювань інтенсивності характеристично-го рентгенівського випромінювання були використані як еталони індивідуальні компоненти композиції. Концентраційний розподіл елементів (Fe, Cu, Pb) по поверхні об'єкта вивчали в зоні ЦТС, Си та в перехідних зонах. Перед фронтом пористої кераміки, при ретельному розгляді, виявлено прошарок оксиду свинцю чи вільного свинцю, який дифундує в напрямку до мідного прошарку (рис. 3).

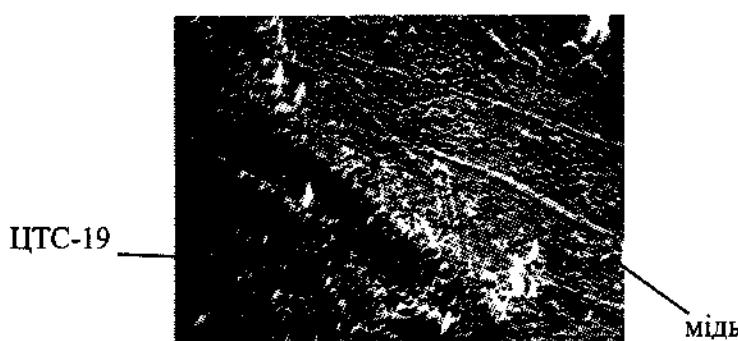


Рис. 2. Мікроструктура поверхні перехідної зони ЦТС-Су в режимі У-модуляції, РЕМ: х500.

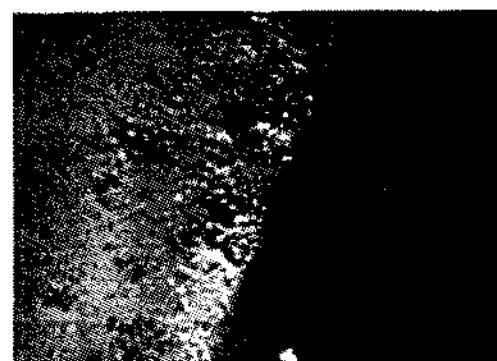


Рис. 3. Якісна картина інтенсивності розподілу характеристичного рентгенівського випромінювання елементів в перехідній зоні поверхні композиції ЦТС-19-Су:  $P_{\text{bKa}}$ , х1030

Дослідження зміни складу по глибині матеріалу при лазерній іонізації, тобто пошаровий аналіз, ускладнений через значне переміщення (масоперенес) по поверхні взаємодії ЛВ з КМ продуктів ерозії та частковий викид матеріалу, що не витрачений на іонізацію, в близько розташовані кратери. Тому, експериментальне пошарове дослідження КМ на основі ЦТС проводилось на спеціально приготованих шліфах (ГОСТ 25593-83) в напрямку, перпендикулярному дифузійній зоні з інтервалом між доріжками 200 мкм. Умови дослідження при цьому: частота імпульсів ЛВ – 50 Гц, площа опромінення – 30x40 мкм. Потужність ЛВ обиралася оптимальною по струму кулонометра для максимальної швидкості набору заряду. Вибір таких параметрів ЛМСА зумовлений не лише потребою отримання точної інформації про елементний склад КМ в певній області поверхні, а більшою мірою – максимальної інформації зожної точки про всі елементи при однакових часово-енергетичних характеристиках ЛВ.

Вибір умов іонізації проведено згідно попереднього ЛМСА компонентів КМ (табл. 1).

Таблиця 1

Попередній ЛМСА складових п'єзокераміки на основі ЦТС-19

Композиція	Вміст елементів, % (мас.)								
	$^{16}\text{O}$	$^{28}\text{Si}$	$^{48}\text{Ti}$	$^{56}\text{Fe}$	$^{63}\text{Cu}$	$^{88}\text{Sr}$	$^{90}\text{Zr}$	$^{93}\text{Nb}$	$^{208}\text{Pb}$
Мідь	-	0,60	-	-	99,40	-	-	-	-
ЦТС-19	4,17	1,07	16,75	0,45	-	10,90	37,50	4,37	17,47

Характеристика розподілу елементів та домішок в перехідній зоні ПК-Су одержана зіставленням результатів по паралельних областях при одинакових умовах ЛМСА. При цьому з'ясовано, що поблизу дифузійної зони вміст основних компонентів п'єзокераміки ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ) вищий, ніж у віддалених зонах, тобто, можна робити висновки про зміну стехіометрії основного компоненту. Вочевидь, це пов'язано з особливостями технологічного процесу проведення дифузійного зварювання, де попередньо у вакуумі, безпосередньо перед стисканням зразків, проводиться індукційне розігрівання поверхні. Розподіл  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$  рівномірний.

Більш точну картину розподілу елементів в області перехідної зони по основних складових було виявлено при дослідженні КМ на основі п'єзокераміки методом динамічної фотoreєстрації [13, 14]. По ступеню насичення перехідної зони атомами  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Fe}$  (по куту нахилу кривої) можна робити висновки про градієнт концентрації цих елементів (рис. 4).

Нерівномірність розподілу атомів пояснюється перекриттям кратерів та використанням для аналізу в наступному акті лазерної дії на поверхню КМ маси матеріалу, яка відокремилася від загальної внаслідок еrozії. Проте цей факт носить швидше статистичний характер та може –

бути врахованим при подальших дослідженнях динамічної фотoreєстрації з використанням відповідного програмного забезпечення.

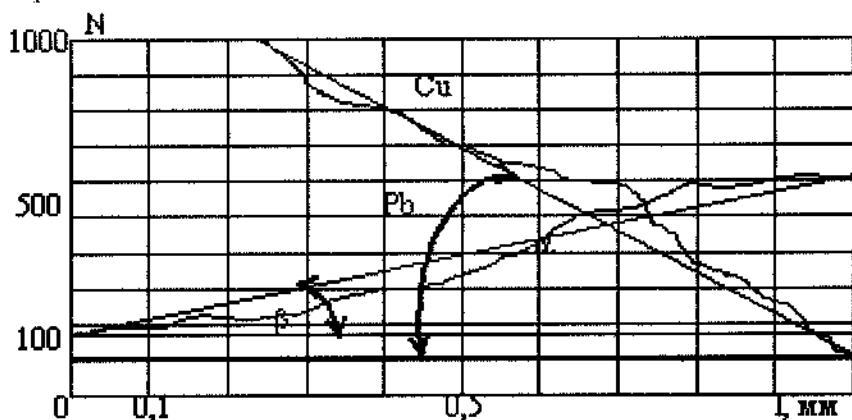


Рис. 4. Розподіл свинцю і міді в перехідній зоні композиційного матеріалу Cu-ІТС-19.

Таким чином, запропонована комплексна методика з використанням методів ЛМСА, РЕМ та МРСА дозволяє контролювати склад та сумісність композицій, розподіл основних компонентів КМ на основі ПК ІТС-19. Одержані результати дозволяють отримувати достатню інформацію по зміні стехіометричного складу складових ПК в залежності від технологічного процесу утворення дифузійних з'єднань. Результати досліджень можуть бути використані при практичній реалізації можливості одержання якісних виробів ПК - метал різноманітного складу та конфігурації.

#### Література

1. Шишкін И.Ф. Метрология, стандартизация и управление качеством. – М.: Изд-во стандартов, 1990, 234 с.
2. Шалдыкин В.П., Енаев А.Д. Основы управления качеством. Братск: БИИ, 1995, 214 с.
3. Закс Л.М. Метрологическое обеспечение в системе государственных испытаний продукции. – М.: Машиностроение, 1992, 212 с.
4. Назаров Н.Г. Современные методы и алгоритмы обработки измерений и контроля качества продукции. –М.: Изд-во стандартов, 1995, 167 с.
5. Белов Г.В. Технический контроль качества изделий из углеродных материалов. –М.: Изд-во стандартов, 1991, 92 с.
6. Волынец В.Ф., Волынец М.П. Аналитическая химия азота. - М.: Наука, 1977. – 308 с.
7. Вассерман А.М., Купин Л.Л., Суровой Ю.Н. Определение газов в металлах. - М.: Наука, 1974.- 334 с.
8. Леви Л.Н., Кличко Л.Н., Борисова О.М. Методы определения и исследования состояния и исследования состояния газов в металлах.- М.: Наука, 1968.- С. 172-186.
9. Дубровська Г.М., Бутенко Т.І., Божко Т.І. Корозійна стійкість композиційних матеріалів на основі кераміки ПК і властивості перехідних шарів на границі ПК-Сі та ПК-сталь.//Зб. “Матеріали III міжнародної конференції “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів”.- Львів, 1996.- С. 126-127.
10. Бачин В.А., Красницкий В.Ф., Котельников Д.И. и др. Теория, технология и оборудование диффузационной сварки.-М: Машиностроение, 1991.-С. 316-334.
11. Дубровська Г.М., Краюшкін С.Б., Божко Н.І., Бутенко Т.І. Основні принципи керування режимами роботи енерго-мас-аналізатора лазерного ЕМАЛ-2// Вісник ЧІТІ.-1998.- №1.- С. 25-28.
12. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия.- М.: Энергоатомиздат, 1985.- 128 с.
13. Дубровська Г.М., Краюшкін С.Б., Бутенко Т.І. Способ динамічної фотoreєстрації мас-спектрів на лазерному мас-аналізаторі. Рішення про видачу патенту. Реєстрац. номер 93005146 від 17.05.1997.
14. Бутенко Т.І. Вдосконалення методу і засобів лазерного мас-спектрометричного контролю складу тугоплавких матеріалів: Автореф. дис. ... кандидата тех.. наук: 05.11.13/ НТУУ «КПІ». –К., 2005. -20 с.